ORSAY
1661

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS XI

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES ARMAND

SUJET DE LA THESE : CONTRIBUTION A LA THEORIE DE LA COLLISION ENTRE UN ATOME NEUTRE ET UN CRISTAL. DIFFUSION ET CAPTURE EN APPROXIMATION HARMONIQUE.

SOUTENUE LE 22 JUIN 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J. FRIEDEL	PRESIDENT
	A. BLANDIN	
	J. SOLANA	
	D. CRIBIER	EXAMINATEURS
	D.A. DEGRAS	
	L. DOBRZYNSKI	

THESE

PRESENTEE

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY
UNIVERSITE DE PARIS XI

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR-ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES ARMAND

SUJET DE LA THESE : CONTRIBUTION A LA THEORIE DE LA COLLISION ENTRE UN ATOME NEUTRE ET UN CRISTAL. DIFFUSION ET CAPTURE EN APPROXIMATION HARMONIQUE.

SOUTENUE LE 22 JUIN 1976 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	J. FRIEDEL	PRESIDENT
	A. BLANDIN	
	J. SOLANA	
	D. CRIBIER	EXAMINATEURS
	D.A. DEGRAS	
	L. DOBRZYNSKI	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MON PERE

MORT POUR QUE NOUS SOYONS

LIBRES

Monsieur le Professeur J. FRIEDEL a bien voulu prendre en considération cette étude et m'a aidé par ses suggestions et critiques toujours très fructueuses. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Mes remerciements vont à MM. les Membres du Jury qui ont bien voulu s'intéresser à ce travail.

Bien qu'il ne soit pas une fin je l'espère, il représente l'aboutissement d'une évolution dirigée depuis quelques années vers une activité de Physique fondamentale des Surfaces. Elle n'a été possible qu'au sein d'une équipe dans laquelle les discussions, échanges et confrontations ont été des stimulants indispensables. Que mes collègues de la Section d'Etudes des Interactions Gaz-Solides y trouvent donc le reflet de leurs efforts et l'expression de mes remerciements particulièrement MM. D.A.DEGRAS , J.LAPUJOULADE et J. LECANTE.

Au sein du Service de Physique Atomique Monsieur C. MANUS, Chef de Service a toujours favorisé et encouragé cette évolution et stimulé ce travail par de nombreux échanges. Je l'en remercie sincèrement.

Enfin que MM. J. LAPUJOULADE et Y. LEJAY, qui travaillent sur l'aspect expérimental du problème abordé ici y trouvent l'expression de mon amicale gratitude. Si ce travail porte quelque fruit il montre, s'il en était encore besoin, qu'une collaboration étroite entre l'expérience et la théorie est une nécessité vitale.

SOMMAIRE

		Pages
INTRODUCTION		1
CHAPITRE I -	RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES ACTUELS	3
CHAPITRE II -	MODELE ET METHODE	39
CHAPITRE III -	ENTREE DE LA PARTICULE EN INTERACTION	45
CHAPITRE IV -	ETUDE DES FONCTIONS DE GREEN DEPENDANTES DU TEMPS COEFFICIENTS GENERATEURS - RELATION AVEC LES FONCTIONS DE GREEN INDEPENDANTES DU TEMPS	54
CHAPITRE V -	ETATS DES "NOUVEAUX PHONONS"	79
CHAPITRE VI -	EVOLUTION TEMPORELLE DU SYSTEME CRISTAL ET PARTICULE EN INTERACTION	88
CHAPITRE VII -	RETOUR EN PHASE GAZEUSE - TRAITEMENT AVEC LE MODELE CUBIQUE SIMPLE	93
CHAPITRE VIII -	RESULTATS NUMERIQUES ET COMPARAISON AVEC DES RESULTATS EXPERIMENTAUX	112
CHAPITRE IX -	SYNTHESE ET CONCLUSION	128
ANNEXE I		134
ANNEXE II		137
ANNEXE III		139
ANNEXE IV		140

ANNEXE V 142
ANNEXE VI 144
ANNEXE VII 148
ANNEXE VIII 151
ANNEXE IX 155

TABLEAUX I à V 157 à 161

FIGURES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Les phénomènes apparaissant lors de la collision entre un atome neutre et un cristal dépendent notamment de l'énergie cinétique de la particule incidente. Lorsque celle-ci est très élevée, de l'ordre de quelques dizaines d'électron volts, la particule détruitplus ou moins gravement le réseau cristallin et peut aussi pénétrer à l'intérieur de celui-ci. Corrélativement la probabilité d'émission en phase gazeuse d'un atome du cristal peut être importante.

Nous ne nous intéresserons pas dans ce qui suit à ce type de phénomène. Nous considèrerons toujours un atome neutre incident de nature telle qu'aucune modification d'identité chimique ne puisse se produire au cours de l'interaction avec le cristal, et d'énergie cinétique suffisamment basse pour qu'aucun dommage ne soit créé au réseau cristallin. Elle sera donc de l'ordre des énergies thermiques ou légèrement supérieure et en tous cas inférieure à quelques électron volts. La particule incidente ne peut alors pénétrer à l'intérieur du cristal.

Dans ces conditions les résultats expérimentaux indiquent que l'échange d'énergie particule cristal, se situe entre deux limites extrêmes :

- l'échange est nul, la particule est diffusée élastiquement et dans certains cas le phénomène de diffraction est observé,

- l'échange est complet, l'énergie moyenne de l'atome incident devient égale à l'énergie thermique moyenne d'un atome du cristal. La particule est capturée ou dite "adsorbée".

La démarche théorique exposée ci-après, se propose de décrire la totalité du phénomène en cherchant à obtenir la probabilité de diffusion quelle que soit l'importance de l'échange d'énergie. Pour des conditions expérimentales précises l'on se propose donc

de déterminer la probabilité de diffusion en fonction de l'énergie et des coordonnées spatiales de la particule, ainsi que la probabilité de capture.

Ceci ne sera possible qu'en utilisant une description approchée du potentiel d'interaction consistant à ne retenir que ses composantes harmoniques.

Le solide composé d'un seul type d'atomes étant lui-même représenté par un modèle harmonique l'on ignore les effets d'anharmonicité. La collision sera alors traitée en tenant compte des modifications du mouvement des atomes du cristal introduites par la particule en interaction, et en prenant en compte les échanges avec le spectre de phonons à tous les ordres possibles.

Le problème ainsi posé sera traité assez loin, de façon générale, c'est à dire en ne précisant pas la nature du solide cristallin ainsi que la face cristalline sur laquelle a lieu la collision. L'on obtiendra alors des informations qualitatives concernant l'importance de l'échange d'énergie. Il sera complètement résolu en représentant le cristal par un modèle du type cubique simple. Des résultats quantitatifs seront alors obtenus et comparés aux données expérimentales.

CHAPITRE I

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET THEORIQUES ACTUELS

I.1 - Au cours des années 1958-1962 d'importants et rapides progrès ont été réalisés en ce qui concerne l'obtention de très basses pressions. Les pressions limites atteintes, ont été abaissées de 3 à 4 ordres de grandeur passant de 10^{-4} à 10^{-7} Pascals (10^{-6} à 10^{-9}, 10^{-10} mm de Hg), certes dans de petits volumes. Mais la voie était ouverte, et au cours des années suivantes les techniques très délicates mises en oeuvre dans ce but, ont été appliquées à des volumes de plus en plus important et complexes, tout en accroissant leur fiabilité. Parallèlement l'appareillage de mesure progressait rapidement.

Ces progrès techniques ont eu pour effet de stimuler l'ardeur des chercheurs dans le domaine des interactions gaz solide, ardeur quelque peu assoupie depuis les eminents travaux de Langmuir, Estermann et Stern, Frenkel, Lennard-Jones... datant des années 1920-1930.

Les premiers résultats expérimentaux ont bien entendu suscité des études théoriques et les uns soutenant ou contredisant les autres, l'activité scientifique s'est amplement développée dans ce domaine que l'on peut qualifié de Physique ou Chimie des Surfaces.

Aujourd'hui cette discipline a pour ambition de décrire et comprendre les processus microscopiques détaillés se produisant à la frontière des milieux gazeux et solides et corrélativement d'atteindre les propriétés du solide possèdant une surface. Ces processus sont à l'origine de processus macroscopiques ayant un impact technique important tels que l'échange d'énergie dans les couches limites, la corrosion, la catalyse hétérogène, la croissance de couches minces...

La méthode générale utilisée dans ces recherches consiste à envoyer sur la surface bien caractérisée d'un solide connu une particule sonde. Son comportement et ses effets sont analysés et mesurés et l'on tente alors d'en déduire les propriétés relatives à l'interaction, qui sont étroitement dépendantes, notamment, des propriétés du solide.

Parmi les particules dont nous disposons (électrons, ions, photons, atomes, molécule...), les atomes neutres de faible énergie cinétique et de nature telle qu'aucune transformation chimique ne se produise lors de l'interaction, doivent être éminemment sensibles aux propriétés de la surface. Dans ces conditions en effet, ces atomes ne pénétreront pas à l'intérieur du solide cristallin, et seront influencés par un potentiel externe au cristal.

Supposons les atomes du cristal immobiles dans les coordonnées du laboratoire. Ce potentiel serait alors indépendant du temps et dans ces conditions l'atome neutre incident serait diffusé dans l'espace avec une énergie cinétique rigoureusement égale à l'énergie qu'il possèdait avant diffusion. En fait l'agitation thermique et la déformabilité du solide font que le potentiel d'interaction dépend de la variable temps, et l'atome incident est diffusé dans l'espace en ayant perdu ou gagné une plus ou moins grande quantité d'énergie. Cet échange d'énergie est donc essentiellement du aux mouvements des atomes du solide que l'on décompose usuellement en modes de vibration, ou ondes élastiques, de vecteur d'onde $\vec{q}$ et fréquence ω . Ces ondes quantifiées sont décrites sous forme de quasi particule (phonons) de quantité de mouvement $\hbar\vec{q}$ et d'énergie $\hbar\omega$.

Soit M_0 la masse de la particule incidente, $\vec{k}_0$ son vecteur d'onde avant interaction avec le solide, θ_i l'angle d'incidence, et $\vec{k}_1$ son vecteur d'onde après diffusion définissant une direction repérée par les angles θ_r et φ , φ angle du plan d'incidence et du plan de diffusion (figure 1). L'on peut considérer que la diffusion est due au choc de cette particule avec les phonons du cristal, c'est à dire écrire d'une part, la conservation de la quantité de mouvement restreinte à la composante parallèle à la surface la périodicité n'étant conservée que parallèlement à celle-ci, et d'autre part la conservation de l'énergie. Par conséquent si n phonons interviennent l'on a :

$$\vec{k}_{1//} = \vec{k}_{0//} + \vec{G} + \sum_{p=1}^{n} \vec{q}_{p//} \qquad (1.1)$$

$$\frac{(\hbar k_1)^2}{2M_0} = \frac{(\hbar k_0)^2}{2M_0} + \sum_{p=1}^{n} (\pm \hbar\omega_p) \qquad (1.2)$$

$\vec{G}$ étant un vecteur du réseau réciproque de surface supposée ordonnée, l'indice // indiquant que l'on prend la composante parallèle à la surface du vecteur indicé.

En posant $\sum_{p=1}^{n} \vec{q}_{p//} = \vec{Q}_n$ et $\sum_{p=1}^{n} (\pm \omega_p) = \omega^{(n)}$

Les équations (1.1) et (1.2) se transforment en :

$$\left(k_0 \sin\theta_i + (\vec{G})_{ox} + (\vec{Q}_n)_{ox} \right) \operatorname{tg}\varphi = (\vec{G})_{oy} + (\vec{Q}_n)_{oy} \qquad (1.3)$$

$$\frac{2M_0 \omega^{(n)}}{\hbar} = \frac{1}{(\sin\theta_r)^2} \left\{ \left[(\vec{G})_{ox} + (\vec{Q}_n)_{ox} \right]^2 + \left[(\vec{G})_{oy} + (\vec{Q}_n)_{oy} \right]^2 + 2k_0 \sin\theta_i \left[(\vec{G})_{ox} + (\vec{Q}_n)_{ox} \right] + k_0^2 \left[(\sin\theta_i)^2 - (\sin\theta_r)^2 \right] \right\} \qquad (1.4)$$

Pour des conditions initiales et finales données ces deux relations lient $\omega^{(n)}$ et $\vec{Q}_n$, grandeurs qui doivent en outre être compatibles avec les valeurs ω_p et $\vec{q}_p$ tirées de la relation de dispersion du solide pour la surface considérée $\omega(\vec{q}_{//})$. Ceci sélectionne les évènements possibles, ces derniers étant de plus en plus nombreux lorsque l'ordre n croît. Dans un repère $(\vec{Q}_n)_{ox}$, $(\vec{Q}_n)_{oy}$, $\omega^{(n)} 2M_0 (\hbar)^{-1}$, la relation (1.4) est représentée par un paraboloïde de révolution d'axe parallèle à la direction $\omega^{(n)} 2M_0 (\hbar)^{-1}$ et de coordonnées $(-k_0 \sin\theta_i - (\vec{G})_{ox}) - (\vec{G})_{oy})$. Les évènements possibles sont situés à l'intersection de ce paraboloïde et du plan (1.3), intersection qui est une parabole (figure 2, dans laquelle $\vec{G} = 0$). Cette représentation est particulièrement utile dans le cas d'évènements à 1 phonon pour lesquels l'intersection de la parabole et du volume $\omega(\vec{q}_{//})$ donne immédiatement les évènements permis. La figure 3 en est un exemple : $\varphi = 0$, la direction q_{ox} coïncide avec la direction [100] de la face (001) d'un cristal cubique face centrée. La relation de dispersion a été calculée (1) en ne prenant en compte que des forces centrales entre atomes premiers voisin du cristal.

L'on voit immédiatement que toutes les directions de diffusion sont permises et que pour chaque direction, y compris la direction spéculaire, les particules doivent être réparties dans une distribution énergétique (ou de vitesse). Cette dernière, et corrélativement la distribution spatiale, est évidemment déterminée par les sections efficaces des évènements à tous les ordres n conduisant au même échange d'énergie, qui restent à déterminer. Elles dépendent à priori de la masse de la particule incidente et des atomes du cristal, des paramètres d'incidence (direction du plan d'incidence par rapport à la

surface, $\vec{k}_o$), du potentiel d'interaction et de l'excitation du champ de phonons c'est à dire de la température du cristal.

La diffusion observée sera donc située entre deux cas extrêmes que nous allons analyser maintenant :

- les sections efficaces inélastiques sont toutes nulles. Les relations (1.3) et (1.4) donnent alors les directions de diffraction ; les particules se répartissent dans ces différentes directions .De plus pour des interactions impliquant un vecteur $\vec{G}$ de module élevé l'énergie cinétique tangentielle de la particule peut devenir supérieure à l'énergie totale qui est invariante au cours du processus. L'énergie cinétique normale est alors négative. S'il lui correspond un niveau énergétique lié du potentiel, la transition dans cet état pourra être considérablement accrue . Ce phénomène est appelé résonnance sur un état lié. Notons qu'après la mise en évidence expérimentale du phénomène de diffraction par atomes neutres en 1930 par Estermann et Stern (He et H^2 sur LiF et NaCl), ce phénomène fut étudié par Stern et ses collaborateurs (1933), études complétées par les travaux théoriques de Lennard Jones et ses collaborateurs (1935).

- les sections efficaces inélastiques sont très importantes et telles que la particule se thermalise dans le potentiel de surface. C'est le phénomène de capture : la particule est adsorbée en surface. Elle sera réémise en phase gazeuse après un temps de séjour plus ou moins long, sous l'influence de l'agitation thermique. L'on a coutume d'admettre qu'alors la distribution de vitesse des particules réémises est une Maxwellienne à la Température du solide et que la distribution spatiale de flux est proportionnelle à $\cos \theta_r$.

Le problème étant ainsi posé, il est clair que les expérimentateurs et les théoriciens doivent s'attacher à mesurer ou calculer, la distribution énergétique des particules diffusées pour un couple d'angles θ_r φ , ceci en fonction de ces angles et des paramètres de l'expérience. C'est évidemment l'information la plus fine que l'on puisse obtenir, d'autres grandeurs telles que le flux Φ $(\theta_r$ $\varphi)$ par exemple, n'étant que les intégrales de la distribution. Malgré les progrès important réalisés au cours des dix dernières années l'on va voir dans ce qui suit que l'on n'est pas encore parvenu à une solution satisfaisante de ce problème aussi bien du point de vue expérimental que du point de vue théorique.

Il paraît préférable de donner d'abord une brève analyse des résultats expérimentaux ; ceux-ci étant connus la démarche théorique est plus aisée à suivre. Pour cela l'on distinguera les résultats se rapportant aux cristaux ioniques de ceux obtenus avec des cristaux métalliques.

Afin d'être clair précisons tout de suite le language et les notations :

- $\Phi(\theta_r, \varphi)$ désignera le lobe de flux soit le lobe obtenu en mesurant le flux de particules diffusées en fonction de θ_r et φ

- $n_v(\theta_r, \varphi)$ désignera le lobe de densité soit le lobe obtenu en mesurant la densité volumique des particules diffusées en fonction de θ_r et φ (à distance constante du cristal et pour un même angle solide $d\Omega$).

- E_i désignera l'énergie cinétique des particules incidentes lorsque le faisceau incident est monoénergétique. Lorsqu'il sera Maxwellien, l'on notera $(E_i)_M$ et la valeur donnée sera la température de la source l'ayant généré T_G .

- θ_i désignera l'angle d'incidence - $\varphi = 0$ donnera la direction du plan d'incidence, repérée par rapport à une direction cristalline de la surface.

- T_S désignera la température de surface.

- $\overline{v_r}$, $\overline{E_r}$ désigneront la vitesse moyenne et l'énergie moyenne des particules diffusées dans la direction θ_r et φ .

1.2 - En ce qui concerne les cristaux ioniques, la diffusion de gaz rares ou d'hydrogène (atomique ou moléculaire) par la face (001) du fluorure de lithium et de sodium, et du chlorure de sodium, a été étudiée. Ces faces, obtenues par clivage, sont composées en partie égale d'ions de nature différente (Fig. 4).

Le tableau I donne les paramètres caractéristiques de chaque étude et sa référence. La longueur d'onde associée à l'Hélium est de l'ordre de 0,6 Å (E_i = 0,06 eV).

Avec ce gaz de très nombreux pics de diffraction ont été observés correspondant aux vecteurs du réseau réciproque $\vec{G}$ de la maille carrée de côté a, le "record" étant détenu par Boato et ses collaborateurs (2), 61 des 69 pics possibles ayant été observés. Leurs intensités, fonction de E_i, θ_i et T_S , ne sont pas toujours décroissantes lorsque

l'ordre de diffraction croît. Par exemple (2) leur enveloppe dans le plan contenant la direction [110] forme une figure dite de "Rainbow" par analogie avec le phénomène ainsi appelé en collision binaire. Pour de très basses T_s (2) la largeur du pic spéculaire est égale à celle du faisceau incident et la largeur des faisceaux diffractés correspond à la dispersion en longueur d'onde des particules incidentes. Par contre pour des valeurs de T_s plus élevées le fond continu devient important (30% du flux total, Fisher et Bledsoe (4)) les intensités des pics de diffraction diminuent (quelques % ou moins du flux total (4)) et les pieds de pic s'élargissent. La mesure de $\overline{\nu}_r$ et $\overline{E}_r$ par la méthode de temps de vol, dans le plan d'incidence, montre que l'échange à 1 phonon est prépondérant, et se produit avec des phonons de vecteur $\vec{q}_{//}$ très faible (3) (4). A température intermédiaire B. Williams observe des structures dans le lobe de flux (5) (6) près des pics (-1,-1), (0,-1), (0,-2) et (00), hors du plan d'incidence. Elles sont attribuées à un échange avec un phonon de surface de vecteur d'onde dirigé sur [010] . La courbe de dispersion ainsi obtenue ($q/q_{max} < 0,5$) correspond bien à la relation calculée en prenant un modèle de solide continu anisotrope en ce qui concerne LiF (5). Les résultats sont plus dispersés et moins convaincant en ce qui concerne NaF (6).

L'on remarquera que les pics de diffraction sont observables, bien que très élargis, lorsque le faisceau incident est Maxwellien (Smith et collaborateurs (7), Hoinkes et collaborateurs (8)). Avec l'hydrogène atomique des résonances sur états liés sont observées, se traduisant, par des chutes d'intensité en des points bien définis des flancs,de pic (-1,-1) et (+1,+1) ainsi que par des minima accusés du pic (00) pour de petites rotations du cristal dans son plan autour de la direction [110] (8). Les valeurs d'énergie de résonnance identifiées aux niveaux d'énergie d'un potentiel de Morse donnent la profondeur de ce dernier. L'on obtient ainsi une valeur $U_o = 17,9$ mev (8).

Il serait donc possible d'attribuer à l'énergie de liaison H-LiF la valeur indiquée ci-dessus, si l'on n'avait quelques doutes quant à la propreté de la surface utilisée. En effet le cristal est toujours clivé dans l'air ou sous atmosphère d'azote, puis introduit dans l'enceinte expérimentale et chauffé à une température de l'ordre de quelques centaines de degrés centigrades. Il semblerait dans ces conditions (LiF) que

l'eau adsorbée en surface ne soit pas complètement désorbée (7a) et qu'une réadsorption d'impureté puisse se produire notamment lorsque l'on expérimente à basse ou très basse température. Ceci est confirmé par les résultats de Houston et Frankl (10), seule expérience dans laquelle le cristal est clivé in situ sous une pression résiduelle très basse pour ce type d'études (10^{-9} mm Hg). Les auteurs observent, ainsi que précédemment (8), des minima accusés dans le pic spéculaire pour de petites rotations du cristal dans son plan, mais de plus des structures fines inobservées jusqu'alors. Ces dernières disparaissent, et les valeurs absolues des énergies de résonnance croissent, au cours du temps, indiquant une modification de l'état de la surface. Il est donc probable que, dans la majorité des expériences, la surface du cristal de LiF ne soit pas dépourvue d'impureté adsorbées. Il est remarquable que la symétrie du réseau initial soit conservée ce qui semble indiquer qu'il s'agit d'une impureté très spécifique (H_2O par exemple). Contrairement à cela une adsorption intentionnelle de tétrachlorure de Carbone ou de benzène provoque la disparition des figures de diffraction et une réduction importante de l'intensité du pic (00) (5).

L'adsorption intentionnelle d'eau sur NaF laisse subsister la structure de diffraction originelle, bien que réduite en intensité, et fait apparaître des structures fractionnaires $\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}\frac{1}{4}$. L'adsorption se produirait donc, soit sur une surface propre, soit sur une surface couverte d'une impureté ordonnée (11). Le fait que les structures fractionnaires disparaissent par chauffage à $T_s \neq 160°K$ indique que la liaison est très peu énergétique, et donne plus de vraisemblance à la seconde hypothèse.

Quoiqu'il en soit de l'état de propreté de la surface, les figures de diffraction sont observées et il était naturel d'étudier l'intensité des pics en fonction de la température du substrat T_s. En considérant que l'interaction a lieu entre la particule incidente et un atome du cristal, l'on sait que, théoriquement, ces intensités sont proportionnelles à un facteur Debye-Waller e^{-2W} avec par exemple pour le pic (00) :

$$2W = (\Delta k)^2 \langle u^2 \rangle$$

Δk étant la variation du vecteur d'onde de la particule et $\langle u^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen de l'atome du cristal perpendiculairement à la surface, proportionnel à T_s, lorsque cette grandeur est supérieure ou égale à la température de Debye du solide.

Toutefois les diamètres des particules neutres étant comparables aux distances interatomiques dans le cristal, l'interaction fait intervenir certainement plusieurs atomes du réseau. L'on peut donc à priori être très circonspect quant à l'utilisation de ce résultat théorique dans le cas de la diffusion de neutres. Malgré cela il est intéressant de voir dans quelles mesure il serait plus ou moins facilement transposable.

Pour ce faire il a été suggéré par Beeby (12) que la partie attractive du potentiel due à la nature des forces mises en jeu (Van derWaals) est stationnaire, c'est à dire insensible aux mouvements thermique cristallin. En effet, il résulte d'une interaction à longue distance entre la particule incidente et plusieurs atomes du cristal. Par conséquent la variation Δk introduite dans le facteur Debye-Waller doit être celle de la particule ayant subit l'accélération correspondant à cette partie attractive, affectée à la composante normale de vitesse. En tenant compte de cette correction et en utilisant la valeur de U_o déterminée par les valeurs de résonnance (8), l'on obtient alors une relation linéaire entre Log I/I_o et T_s (Hoinkes et collaborateurs (13)). Une valeur brute de déplacement quadratique moyen est alors calculée qui, corrigée par un facteur de forme, qui tente de tenir compte de l'interaction de l'atome d'hydrogène avec quatre ions fluor, donne une valeur de température de Debye de surface $\theta_D = 568 \pm 56°K$ (θ_D = 600 à 700°K pour le cristal). Avec un faisceau incident d'Hélium monoénergétique et en introduisant les mêmes corrections l'on trouve $\theta_D = 370$ pour $\theta_i = 45$ et $\theta_D = 330$ pour $\theta_i = 60$ (Fisher et Bledsoe (4)). Cette différence importante provient certainement du fait que le premier résultat est obtenu par l'intermédiaire d'un faisceau incident Maxwellien. En effet deux mesures effectuées sur le même cristal (NaF), sans correction de facteur de forme, avec les deux types de faisceau ont donné les valeurs suivantes : 485°K faisceau Maxwellien, 390°K faisceau monocinétique (Hoinkes et collaborateurs (14)). D'autres auteurs ont trouvé une valeur très voisine soit 416°K (Williams (9)). L'utilisation de faisceau Maxwellien peut donc conduire à des résultats erronés si l'on ne tient pas compte de l'effet de moyenne qu'il introduit au stade de la mesure. Cette assertion est étayée par le fait que les intensités de pic mesurées, à partir de faisceaux monoénergétiques d'hydrogène et de deuterium atomique de même longueur d'onde, sont égales (14), contrairement au résultat obtenu antérieurement par O'Keefe (7) qui ont observés des intensités différentes en utilisant des faisceaux Maxwellien d'Hélium 4 et 3.

Compte tenu de cette importante remarque il semblerait que les résultats obtenus soient cohérents. Toutefois des mesures récentes sur NaCl ont montré que la valeur θ_D obtenue dépendait très fortement de l'angle d'incidence (4) si bien que cette description quantitative du phénomène est dans ce cas inadéquate.

Avec le Néon de nombreux pics de diffraction sont aussi observés (Boato et collaborateurs (15), Williams (16)). En comparant avec les résultats de l'Hélium, et comme l'on peut s'y attendre, les amplitudes de pics sont plus faible (facteur 20 grosso modo), les "pieds" sont élargis et les structures inélastiques plus importantes. A plus haute température T_s, pour la direction la plus "ouverte" [010] , mais avec un faisceau incident Maxwellien (Smith et collaborateurs (17)), le lobe présente une structure de rainbow à deux maxima situés de part et d'autre du pic spéculaire. Entre ces deux maxima subsistent des vestiges de structure de diffraction. L'on peut toutefois se demander si ces deux maxima ne sont pas dus à un effet de moyenne provoqué par la distribution de vitesse des particules incidentes.

L'hydrogène moléculaire provoque aussi l'apparition de figures de diffraction (7) (15). L'on observe des structures inélastiques et de plus des structures attribuées à un échange d'énergie rotation-translation (15).

L'Argon avec les énergies E_i utilisées (faible longueur d'onde) ne produit aucune figure de diffraction (16), mais un lobe en forme de "rainbow" est observé dans les mêmes conditions que le Néon (17). Il en est de même, et à fortiori, pour le Krypton et le Xénon (17).

I.3 - Le tableau II donne les paramètres caractéristiques de chaque expérience et sa référence en ce qui concerne la diffusion des neutres par les cristaux métalliques. La diffusion par les faces (111) (100) des cristaux cubique face centrée (Pt, Ni, Cu, Au, Ag) et (110) des cristaux cubique centré a été très étudiée.

Avec l'Hélium et avec les autres gaz, aucune structure de diffraction n'a été observée. Une grande partie des atomes d'Hélium incident sont réfléchis dans un lobe étroit, centré sur la direction spéculaire, l'intensité au maximum étant de l'ordre de 5 à 20% de celle du faisceau incident.

A cette règle générale il y a deux exceptions :

- les pics de diffraction apparaissent, jusqu'à l'ordre 2, lors de la diffusion de l'Hélium et du deutérium par la face (110) du tungstène couverte d'un absorbat de structure 3 x 5 (probablement du Carbone) (Weinberg et Merrill (18)). Les pics de deutérium sont moins intenses et moins bien résolus ; avec le Néon aucune diffraction n'est observée. Sur la même face, couverte d'une structure 1 x 1, les pics de diffraction ne sont pas observés ; le lobe spéculaire d'Hélium est plus intense et contient alors 50% des particules incidentes.

- les pics de diffraction au 1er ordre, sont observables par diffusion d'Hélium sur la face (112) du tungstène lorsque le plan d'incidence contient la direction $[1\bar{1}0]$, soit la direction la plus "vallonnée" (Tendulkar et Stickney (19), Stoll et Merrill (20)). L'intensité dans le pic (00) est 8% de celle du faisceau incident. Dans les mêmes conditions, un lobe en forme de "rainbow" est observé avec le Néon (20), très semblable à celui que l'on observe lors de la diffusion de ce gaz par LiF (001) (17).

Le rayon de cohérence du faisceau incident étant de l'ordre de 50 à 100 Å, soit du même ordre de grandeur ou un peu inférieur à celui d'un faisceau d'électrons lents usuellement utilisé en diffraction, l'on ne peut invoquer pour expliquer ces résultats un défaut d'ordre à courte distance en surface. Ils suggèrent alors que l'amplitude de variation du potentiel périodique de surface, serait très faible sur les faces des cristaux métalliques les plus denses. Ceci conduirait à des "amplitudes" des composantes de Fourier de ce potentiel peu importantes et donc à une intensité de pic trop petite pour être observable. Quelles que soient les conditions expérimentales la diffraction ne serait observable que sur des faces très "rugueuse" telle que la face (112) du cubique centré.

Il faut toutefois remarquer que dans toutes les expériences effectuées avec des cristaux métalliques, la température du cristal est toujours supérieure à sa température de Debye. Ces températures caractéristiques sont assez basses pour les métaux et, sauf exception, inférieures à 400°K. Dans ces conditions les probabilités d'évènements inélastiques ne sont certainement pas faibles et ils contribuent alors à réduire sensiblement les évènements élastiques cohérents. Avant donc d'accepter l'hypothèse émise ci-dessus, il nous paraît souhaitable d'effectuer des mesures à des températures nettement inférieures à la température de Debye du cristal, comme c'est le cas pour les cristaux ioniques.

Une telle expérimentation est très difficile à réaliser. Elle implique en effet une réduction de la pression résiduelle de l'enceinte expérimentale au delà des limites usuellement atteintes car la diffusion par la surface métallique est très sensible à toute pollution de celle-ci. De très faibles quantités d'impureté adsorbées provoquent une réduction importante de l'intensité des lobes et peuvent rendre la réflexion complètement diffuse lorsque leur taux de couverture est suffisamment grand (lobe en cosinus), ce qui signifie qu'alors l'accomodation thermique des atomes incident est totale.

De ce fait, les expérimentateurs, ne pouvant disposer de l'appareillage nécessaire à l'obtention de très basse pression, ont été amenés à "construire" le cristal in situ par évaporation et déposition du composant métallique sur support de mica (T_s = 560°K). Le contrôle aux rayons X indique que la surface obtenue est une face (111) pour les métaux cubique face centrée (Smith et collaborateurs (21), (22), (23), Miller et Subbarao (33), (34), (35), Knuth et collaborateurs (36)). Ils constatent que pour conserver l'intensité du pic Hélium à sa valeur maxima, il est nécessaire de générer constamment la surface, soit par déposition continue du composant (21) soit en introduisant de l'hydrogène à une pression partielle de 5.10^{-6} mm de Hg (23). Avec des cristaux massifs les expérimentateurs sont conduits à maintenir la température du cristal au-dessus d'une valeur limite. C'est ainsi qu'en dessous de 1200°K le pic de diffraction de He sur W(112) disparaît rapidement (19). Dans le cas du Cuivre (100) la température doit être supérieure à 370°K et ceci pour tous les gaz rare étudiés (Lapujoulade et Lejay(24)). A cette température l'on dispose d'un temps de mesure de 45 minutes après quoi il est nécessaire de regénérer la surface par bombardement ionique et recuit. Ce type de traitement donne une "surface propre" au contrôle par spectroscopie Auger (24) et le pic Hélium n'atteint sa valeur maximale que lorsque le diagramme de diffraction d'électrons lents est restauré lors du recuit (West et Somorjai (25)) (Pt(100)). Cette face du Platine, qui est reconstruite (5x1) retrouve la structure 1x1 par adsorption de CO : l'intensité du pic Hélium diminue au cours de cette adsorption (facteur 8) et est sensible aux états énergétiques de liaison de cet adsorbat (25). Sur la face (111) de ce même métal l'adsorption d'une couche saturée d'éthylène rend la réflexion de l'Hélium diffuse (Smith et Merrill) et une structure C(4x2) de Co adsorbé provoque le même effet quant à la diffusion de l'argon, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxyde de Carbone lui-même (Bernasek et Somorjai (27))

L'on voit que cette extrême sensibilité à l'impureté adsorbée, très gênante lorsqu'il s'agit d'étudier la diffusion par les surfaces propres, peut être transformée en outil d'étude des structures d'adsorbat d'un point de vue qui sera certainement lié à leurs propriétés vibrationnelles.

Revenons aux résultats obtenus par diffusion de gaz rares sur des surfaces "propres", l'énergie cinétique des particules incidentes étant de l'ordre des énergies thermiques. En analysant les formes de lobe de réflexion, obtenus à partir de faisceaux incidents Maxwellien, et leur comportement en fonction de l'angle d'incidence θ_i et de la température de surface T_s, Weinberg et Merrill (29) (37) ont proposé une classification de la diffusion en trois régimes : quasi élastique, inélastique, à capture dominante.

En ce qui concerne le premier, les lobes observés sont étroits et centrés sur la direction spéculaire ou l'on relève un maximum du flux diffusé Φ_m. Cette quantité croît lorsque θ_i croît et lorsque T_s diminue. Seul l'Hélium présente un tel comportement qui est, remarquons le, très semblable à celui d'un pic 00 de diffraction. Si l'on classe les différents métaux étudiés dans des conditions expérimentales identiques, par ordre de flux Φ_m croissant, ou par ordre de largeur de lobe à mi-hauteur décroissante, l'on obtient la suite suivante :

Au, Ag, Pt, W, Ni

ce qui revient à classer ces métaux par ordre de température de Debye croissante.

Constatant celà les auteurs suggèrent que la collision est essentiellement élastique sur la partie répulsive du potentiel, la diffusion en dehors de la direction spéculaire étant due aux mouvements thermiques des atomes de surface, soit caractérisée quantitativement par leur déplacement quadratique moyen $\langle u^2 \rangle$.

Cette interprétation a été fortement critiquée tant en ce qui concerne le fait que la collision est essentiellement élastique (Lapujoulade et Lejay (24)) qu'en ce qui concerne l'influence de $\langle u^2 \rangle$ (24), (Comsa (38) (39)). En effet elle suggère que la collision est pratiquement une collision binaire et par conséquent que l'affaiblissement de Φ_m avec T_s est décrit par un facteur de Debye-Waller e^{-2w} analogue à celui qui décrit la diffusion cohérente de neutrons. En fait le calcul de ce facteur donne une valeur 2w toujours plus grande que la valeur expérimentale. Cette interprétation conduirait

donc à attribuer à $<u^2>$ une valeur très faible soit à attribuer à la température de Debye de surface une valeur supérieure à celle du volume. Ce fait a été confirmé récemment dans une expérience où le faisceau incident est quasi monocinétique (24) et qui a montré de plus que les évènements inélastiques entrent en jeu dès que l'on s'écarte de la direction spéculaire, indiquant une non-cohérence du faisceau diffusé.

L'on est plutôt amené à penser que le potentiel d'interaction Hélium-surface est dû à la contribution de plusieurs atomes de celle-ci. L'atténuation de Φ_m serait alors donnée par un "facteur Debye-Waller" dans lequel entreront avec les $<u^2>$ les quantités $<u_i u_i>$ prise entre deux atomes de surface différents, quantités qui sont plus faibles que les premières. De plus l'amplitude de modulation de ce potentiel dû à la structure cristalline serait plus faible, ce potentiel serait plus "plat", moins structuré, qu'un potentiel binaire. Il donnerait donc des intensités de pic diffractés réduites tout en permettant une réflexion élastique importante, l'atome incident "sentant" une masse plus grande en surface que dans le cas binaire. Tenant pour plausible cette hypothèse relative au potentiel d'interaction, l'on conçoit qu'il soit moins structuré pour des particules de dimension plus importantes telles que le Néon et l'Argon et que, du fait de leur masse, la part de réflexion élastique soit plus réduite. C'est bien ce que l'on constate expérimentalement : si les échanges d'énergie peuvent être réduits à des échanges à un phonon dans le cas de l'Hélium, il est certain qu'avec le Néon et l'Argon les échanges d'énergie sont plus important et font intervenir des mécanismes à plusieurs phonons (24). Avec ces gaz l'on est dans le régime inélastique caractérisé précédemment par un lobe de diffusion plus large et une intensité Φ_m décroissante avec T_s mais aussi avec θ_i.

Dans le régime dit de capture dominante le lobe s'élargit considérablement s'étendant même dans la zone située au delà de la normale (θ_r négatif). Son maximum Φ_m est situé entre la direction spéculaire et cette normale et le flux Φ_m croît lorsque T_s croît, correspondant très plausiblement à une diminution du coefficient de capture.

Le Krypton et le Xénon se comportent ainsi ; ils possèdent une énergie de liaison suffisamment élevée sur les métaux pour que la capture soit perceptible à des valeurs de T_s de l'ordre de la température ambiante. Il est évident que dans ce cas l'échange d'énergie est très important.

Il est important maintenant, de noter que les mesures de vitesse moyenne de particules réfléchies (Lapujoulade et Lejay (24), Trilling et collaborateurs (31), Rudnicki et Wachmann (32), Subbarao et Miller (33)) montrent que, pour le Néon et l'Argon, la vitesse moyenne tangentielle est conservée pour des directions de réflexion supraspéculaire ($\theta_i < \theta_r < 90°$) et proches de la direction spéculaire du cote subspéculaire. Cette constatation est valable quelle que soit la température du cristal dans le domaine exploré. Elle signifie que pour ces directions, et en moyenne la somme $\sum \vec{q}_{p//}$ dans l'expression (1.1) est négligeable devant $\vec{k}_{o//}$. Il est de ce fait probable que l'échange se fait avec des phonons dont les vecteurs d'onde ont des composantes parallèles à la surface très faibles. Avec l'Hélium cette constation ne semble pas valable pour des angles d'incidence de l'ordre de 45° (24) mais reste vraie à $\pm 4\%$ lorsque cette angle est important (77°) pour des directions telles que $\theta_r > 50°$ (33). Notons que dans ces conditions expérimentales le lobe spéculaire, très important en intensité, est accompagné d'un lobe nettement séparé situé dans la région subspéculaire. Ce dernier est supposé être du aux diffusions inélastiques et de nombreux travaux théoriques s'y réfèrent.

Pour terminer cette revue des résultats expérimentaux, il est intéressant d'examiner l'influence de l'énergie cinétique des particules incidentes lorsque celle-ci croît au delà du domaine thermique pour atteindre quelques électron volts. Il s'agit dans toutes ces expériences de la diffusion du Néon et de l'Argon par l'Argent (111) à température de surface fixe (560°K), le cristal étant construit par évaporation et déposition du métal sur support de mica (34) (35) (36).

Les résultats obtenus sont caractérisé par l'évolution avec E_i de la position du maximum du lobe de réflexion θ_m et de sa largeur à mi-hauteur λ (34) (35) (36). Pour les deux gaz θ_m, qui est inférieur à θ_i pour de faibles valeurs de E_i, croît avec cette grandeur, passe par la valeur θ_i, croît encore et se stabilise en passant par un minimum. La largeur λ diminue lorsque E_i croît passe par un minimum puis croît de façon monotone. Au minimum de λ l'énergie incidente normale $E_i(\cos\theta_i)^2$ est pratiquement la même pour différentes valeurs de θ_i (36) : 0,25 eV pour le Néon, 0,7 eV pour l'Argon.

Les mesures de vitesse moyenne (35) montrent que, en dessous de ce seuil, la vitesse moyenne tangentielle est pratiquement conservée alors que l'échange dans la direction normale est important. Au delà de ce seuil l'échange suivant ces deux directions est mesurable et donne globalement un échange d'énergie quasi-nul.

Ces résultats sont interprétés en distinguant dans la collision deux régimes : le régime thermique pour les faibles valeurs de E_i, le régime structural pour les fortes valeurs de ce paramètre.

Dans le premier la particule pénètre peu à l'intérieur du potentiel d'interaction et de ce fait rencontre un potentiel "plat", peu structuré. La surface vue par la particule incidente est pratiquement plane et l'échange tangentiel est peu important. Au contraire dans le second la particule incidente a la possibilité de pénétrer plus profondément et rencontre de ce fait un potentiel "valonnée", structuré par le réseau cristallin de surface. Les échanges peuvent alors avoir lieu dans les deux directions normale et tangentielle.

S'il en est ainsi, il est possible que dans le domaine dit structural le phénomène de diffraction puisse être éventuellement observé, sous réserve que la longueur d'onde associée à la particule soit encore suffisamment élevée. Quoiqu'il en soit il serait intéressant d'effectuer des mesures plus précises dans ce domaine notamment en ce qui concerne les distributions de vitesse des particules diffusées.

I.4 - L'on se rend compte que cette description qualitative du potentiel correspond bien au fait que celui-ci doit être du à l'interaction de la particule incidente avec plusieurs atomes de surface comme nous l'avons indiqué précédemment. Une description quantitative sera obtenue en écrivant qu'il est égal à une somme de potentiel de paire étendue à n atomes du cristal :

$$V(\vec{r}) = \sum_{n} v(d_\ell), \quad d_\ell = |\vec{r} - \vec{r}_\ell|$$

$\vec{r}$ donnant la position de l'atome incident et $\vec{r}_\ell$ celle d'un atome du cristal. La forme du potentiel microscopique v ne dépendant pas de la position de l'atome ℓ, ceci suppose que l'interaction primaire qu'il décrit n'est pas perturbée par le fait que l'atome est localisé dans un réseau cristallin ou à sa surface. Pour les métaux cette supposition est très mauvaise car les électrons sont très délocalisés et peuvent écranter l'interaction lorsque l'atome ℓ est situé loin de la particule incidente. L'on est donc amené soit à limiter la sommation à un petit nombre n, soit à se donner à priori une forme de potentiel résultant $V(\vec{r})$ que l'on pourra introduire dans une théorie sans trop de difficultés.

En ce qui concerne les cristaux ioniques cette supposition est valable car les électrons restent très localisés sur les noyaux. Le potentiel v aura une partie attractive décrivant les forces de dispersion à longue portée et une partie répulsive à courte distance dû aux forces d'échange. Il faut de plus tenir compte de l'attraction Coulombienne entre ions et atome due à la polarisabilité de ce dernier. Ceci étant l'on suppose les ions du cristal situés en position d'équilibre, l'on étend la sommation à l'ensembles des particules qui le compose et l'on détermine les composantes de Fourier de $V(\vec{r})$, soit $V_{\vec{G}}(z)$:

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z) \exp i\, \vec{G}.\vec{R} \qquad (1.5)$$

$\vec{G}$ vecteur du réseau réciproque de surface et $\vec{r} = \vec{w}z + \vec{R}$ si $\vec{w}$ est le vecteur unité de la normale à la surface. Deux type de potentiel v ont été utilisé :

- $v(d) = \beta d^{-1} e^{-\alpha d}$ type Yukawa (Cabrera et Goodman (40)) ; les composantes $V_{\vec{G}}(z)$ sont pour les faces (001) des systèmes cubique simple, cubique centré, cubique face centrée, de la forme $\beta\, e^{-\alpha_G z}$. La composante continue $V_0(z)$ se transforme en un potentiel du type Morse si l'on ajoute à v(d) un potentiel du même type mais attractif.

- $v(d)$ du type Lennard-Jones 6-12 ; les composantes calculées numériquement sont très bien représentées par les formes analytiques suivantes (Tsuchida (41)).

$$V_0(z) = \frac{U_0}{9}\left[3\left(\frac{z_0}{z}\right)^{12} - 12\left(\frac{z_0}{z}\right)^{3}\right] \quad , \quad V_{\vec{G}}(z) = U_G\left(\frac{z_0}{z}\right)^{14} \qquad (1.6)$$

$V_0(z)$ indique que l'interaction n'est pas modifiée à coute portée tandis qu'elle est accrue à longue portée. L'expression de $V_{\vec{G}}(z)$ n'est valable qu'à courte et moyenne distance. Ce calcul a toutefois été conduit analytiquement (Davies et Ullermayer (42)). Les expressions obtenues sont complexes et s'ajustent bien aux expressions (1.6). Il présente en fait l'avan-

tage de montrer que, pour les cristaux du type NaCl, les composantes $V_{\vec{G}}(z)$ sont nulles pour :

$$\vec{G} = x\vec{g}_1 + y\vec{g}_2 \qquad x+y = 2p+1$$

si $\vec{g}_1$ et $\vec{g}_2$ sont les vecteurs de base du réseau réciproque défini à partir de la cellule unitaire de surface (Fig. 4). Les composantes $V_{\vec{G}}(z)$ non nulles, correspondent alors à des vecteurs $\vec{G}$ équivalent aux vecteurs $\vec{G}'$, du réseau réciproque obtenu en considérant la face (001) d'un réseau cubique simple formé par les ions d'un même type (maille carrée de cote a, fig. 4). Les pics de diffraction observés expérimentalement correspondent bien à ce réseau.

Le potentiel microscopique de Lennard-Jones semble donc mieux décrire la réalité. Toutefois on préfère utiliser dans les développements théoriques concernant la diffraction le potentiel macroscopique continu de Morse et ses composantes exponentielles car l'on connaît pour ceux-ci les valeurs et fonctions propres. L'on peut ajuster les paramètres de telle sorte que les parties répulsives soient sensiblement identique à celles données par les expressions (1.6). La partie attractive du potentiel de Morse est alors de plus courte portée.

1.5 - Le problème théorique posé par la collision avec un cristal est de toute évidence un problème à N corps. On ne sera donc pas étonné que l'on introduise un certain nombre d'approximations dans les modèles représentant le cristal et la zone d'interaction et dans le déroulement des calculs. En ce qui concerne le cristal l'on néglige complètement les effets d'anharmonicité. Le solide est donc considéré comme étant une assemblée d'oscillateurs harmoniques indépendants, la fréquence maximum étant donnée par la relation

$$\hbar\omega_m = k_B \theta_D$$

ou θ_D est la température de Debye.

En théorie quantique, le spectre de fréquence est toujours du type Debye ($\rho(\omega) \simeq \omega^2$) et le cristal est très souvent assimilé à un solide continu. A une exception près, les ondes de surface ne sont pas prises en compte dans le calcul.

Du point de vue approximation relative au calcul en formalisme quantique, l'on traitera le problème avec un potentiel stationnaire tel que nous l'avons décrit précédemment (ou sa moyenne thermique), et en négligeant ainsi tout effet inélastique l'on traitera la diffraction sur cristaux ioniques. L'inélasticité sera introduite par l'intermédiaire d'une perturbation qu'il sera difficile de calculer au delà du premier ordre. L'expérience montrant que les échanges d'énergie sont important, tout au moins avec les métaux, ce développement au premier ordre risque de ne pas être suffisant même dans le cas de la diffusion de l'Hélium. L'on a donc recours au formalisme classique qui permet de décrire plus aisément des effets inélastiques important, et qui est susceptible de fournir des résultats convenables lorsque la température du cristal est supérieure à la température de Debye, ce qui est le cas, rappelons-le, dans toute expérience avec les métaux.

1.5.1 - Nous commencerons par l'analyse des théories classiques, certains modèles utilisés ayant été traité par la suite en formalisme quantique. Elles se décomposent en deux groupes : calcul analytique et calcul numérique par ordinateur.

Dans le premier, l'on suppose toujours que la composante tangentielle de vitesse de la particule incidente est conservée. Les particules sont donc toutes réfléchies dans le plan d'incidence et leur distribution de vitesse est une fonction δ pour une direction donnée.

Le modèle "hard-cube" du à Logan et Stickney (Fig. 5a) suppose que la surface est composée de cubes indépendants, de masse M égale à celle d'un atome du cristal, dont les vitesses sont distribuées suivant une Gaussienne d'écart quadratique $k_B T_s M^{-1}$. Quel que soit le type de cristal les vitesses de chaque atome sont distribuées ainsi. Le choc entre cube et particule incidente considérés comme des corps rigides (potentiel en marche infiniment répulsive) provoque la diffusion de cette dernière. Le lobe de réflexion d'un faisceau incident Maxwellien est alors calculé (43). La comparaison avec les résultats expérimentaux alors disponibles étant encourageante, le modèle fût amélioré par introduction d'un potentiel répulsif moins brutal (Fig. 5b), chaque cube étant transformé en oscillateur de fréquence ω_m : c'est le modèle dit "soft-cube", le solide étant un solide d'Einstein (Logan et Keck (44)). La position du maximum du lobe de réflexion et son évolu-

tion avec les différents paramètres (E_i, T_s) est bien rendue par le calcul. Les lobes sont toutefois trop étrois traduisant une sous estimation de l'échange d'énergie. Ce type de modèle a été par la suite développé en prenant un potentiel répulsif harmonique en vue d'étudier les conditions de la capture (particule n'ayant pas assez d'énergie pour surmonter au retour la barrière attractive de potentiel) et la vitesse de désorption (Pagni et Keck (45) (46), Modak et Pagni (47)). Un accroissement de l'échange d'énergie, et donc une amélioration des résultats, peut être attendue si l'on représente de façon plus correcte le spectre de fréquence du solide, par exemple en utilisant le modèle chaîne linéaire semi-infinie. Toutefois celui-ci n'est pas encore réaliste puisque la densité de fréquence n'est alors pas nulle pour $\omega = 0$ et ne reste pas finie à la fréquence de coupure ω_m. L'atome incident interagit avec le premier atome de la chaîne par l'intermédiaire d'un potentiel harmonique tronqué (Fig. 6a). Les premiers calculs furent effectués en plaçant tous les atomes de la chaîne au repos ($T_s = 0$) lorsque l'atome incident pénètre dans le potentiel (Mac Carroll et Ehrlich (48)) et furent ensuite complétés en introduisant correctement la température du cristal (Armand (49) (50)). Cette étude a montré que la particule incidente peut échanger complètement son énergie ($E_i + U_o$) avec le cristal et se thermaliser, c'est à dire atteindre un niveau d'énergie moyen égal à $k_B T_s$, si aucun mode localisé n'apparaît lors de l'interaction ($\beta \leq \frac{4\mu}{2\mu+1}$). La proportion de particules thermalisées donne le coefficient de capture et la vitesse de désorption est alors donnée par la loi de Frenkel (49) (51). La capture est définie ici sans ambiguité ce qui n'était pas le cas avec le modèle soft-cube. Au contraire, si un mode localise apparaît dû à l'interaction ($\beta > \frac{4\mu}{2\mu+1}$) la particule ne peut se thermaliser. Pour obtenir la thermalisation il faudrait introduire les effets d'anharmonicité qui produiraient des couplages entre modes. La distribution de vitesses calculée, des particules réfléchies, montre que l'échange d'énergie diminue lorsque la fréquence du mode croît et devient faible pour une fréquence élevée (50).

Avec ce type de théorie l'on peut donc décrire l'ensemble du processus de collision depuis la collision très inélastique avec capture prépondérante jusqu'à la collision quasi élastique. C'est le grand avantage qu'il présente, son défaut majeur étant d'être unidimensionnel : l'échange d'énergie est concentré dans la direction normale à la surface, tout mouvement parallèle à celle-ci étant interdit (l'équation (1.1) est ignorée).

Tout en restant dans ce type de théorie le modèle de solide peut être très nettement amélioré en considérant un cristal du type cubique simple (Fig. 6b). Le spectre de fréquence est alors semblable à celui d'un solide réel (Fig. 7). Avec ce modèle les propriétés d'une assemblée d'oscillateurs harmoniques découplés ont été étudiées du point de vue ergodicité et mouvement Brownien (Mazur et Montroll (52), Rubin (53b)). Le problème de la collision n'a pas été traité si ce n'est en considérant une température de cristal nulle. Des propriétés dynamiques du réseau avec particule en interaction (Goodman (54) (55) (56)) l'on déduit le coefficient d'accommodation $\alpha = \frac{E_i - \overline{E_r}}{E_i - k_B T_s}$, avec $\overline{E_r}$ énergie moyenne des particules réfléchies (54) (Goodman (57), Chambers et Kinzer (58)). Ce coefficient caractérise l'échange global d'énergie particule solide.

Dans le second groupe l'on procède par calcul numérique : l'on écrit les équations différentielles du mouvement des particules que l'on résoud à l'ordinateur. L'on détermine ainsi la trajectoire de la particule incidente pour des conditions précises. Le calcul est répété en faisant varier celles-ci : positions et vitesses des atomes du solide, paramètre d'impact à l'intérieur d'une cellule de surface, vitesse de la particule incidente si l'on traite un faisceau Maxwellien. Environ 10^4 trajectoires doivent être calculées afin de reconstituer le lobe de réflexion et les distributions de vitesse. Le solide est représenté par une ou quelques dizaines d'atomes situés dans un même plan (surface) et disposés de façon à simuler la face (111) ou (100) d'un cristal cubique face centrée. Ils sont soit des oscillateurs tridimensionnels indépendants de même fréquence ω_m (modèle I) (Oman (59), Mac Clure (60) (61) (62)) où sont couplés entre eux par des potentiels harmoniques (Lorenzen et Raff (63) (64) (65) (66)). Dans ce dernier cas chaque atome est lié à un point fixe situé dans le plan de surface (atome de "bord" de surface) ou dans le plan inférieur par un potentiel harmonique (modèle II). Une distribution de vitesse et de position représente de façon adéquate la température du solide.

Le potentiel d'interaction particule cristal est attractif stationnaire à longue distance, et est donné par une somme de potentiels de paire type Lennard Jones ailleurs, dans le module I. Il est donné directement par une somme de potentiels de paire type Morse dans le modèle II. Ce genre de calcul introduit donc un potentiel assez réaliste et est évidemment tridimensionnel. C'est en celà que réside son intérêt. Il nécessite toutefois un temps d'ordinateur important surtout si l'on désire tester l'influence d'un paramètre. L'on remarquera que le modèle type I est l'analogue tridimensionnel du "soft-

cube" chaque atome étant indépendant. Le modèle type II représente le spectre de fréquence par un nombre fini de raies discrètes et suppose que la collision n'influence le mouvement que de quelques atomes de surface. En négligeant les mouvements collectifs propres à un cristal l'un et l'autre supposent que le temps de collision est très faible c'est à dire que l'échange d'énergie est peu important.

Nous avons déjà discuté, à propros des résultats expérimentaux, l'influence de l'énergie de la particule incidente. L'on a été amené à distinguer deux régimes, thermique et structural. Leur existence a été suggéré par un calcul modèle type I (59) et confirmée par la suite expérimentalement. L'accord entre résultats calculés et les mesures ne porte que sur l'évolution de la position du maxima du lobe et de sa largeur, le calcul prévoyant des lobes trop larges et dans certains cas des lobes à plusieurs maxima qui ne sont pas observés expérimentalement.

Ce même modèle a été utilisé pour représenter la collision Néon-Fluorure de Lithium, les atomes du modèle simulant les ions Fluor seuls (61) (62). Les grandeurs ajustables du calcul sont choisies par ajustement des résultats calculés et d'un lobe mesuré. Ensuite l'on compare avec les lobes expérimentaux obtenus pour différentes valeurs de E_i et θ_i (17). L'accord est satisfaisant pour les deux directions d'incidence [110] et [010] . Pour cette dernière, comme on l'a vu, un rainbow à deux maxima apparaît. Le maximum subspéculaire est très sensible à la distance d'équilibre du potentiel de Lennard-Jones c'est à dire à la structure du potentiel répulsif. Le maximum supraspéculaire est en amplitude très sensible à l'énergie E_i et diminue rapidement avec celle-ci. Ceci est dû à un accroissement de la proportion de collisions dite double correspondant à la définition de la capture du modèle soft-cube. Les particules supposées ainsi capturées sont éliminées de la statistique. La diminution de E_i provoque aussi un élargissement global du lobe interprété comme étant due à l'influence croissante de la structure du puit de potentiel et du mouvement thermique des atomes. Les vitesses et énergie moyennes calculées montrent que la variation de vitesse tangentielle est plus importante que la variation dans le sens normal. Au total toutefois l'énergie moyenne est égale à l'énergie incidente indiquant une faible influence de la température T_s tout au moins dans le domaine étudié ($T_s < \theta_D$). Dans la direction [110] les deux maxima sont beaucoup moins prononcés : la distance entre atomes est ici plus faible (2,84 Å contre 4,017 Å) et le potentiel est moins structuré.

Avec le modèle type II les distributions de vitesse calculées sont composées de deux lobes situés de part et d'autre de la vitesse incidente se recouvrant plus ou moins selon l'angle de réflexion choisi θ_r. Aucun résultat expérimental ne permet de vérifier ce point ; toutefois l'on peut s'attendre à de telles distributions si la particule peut perdre ou gagner de l'énergie tout en étant réfléchie dans une direction donnée. L'on a vu au début de cette introduction que cela est possible. Les vitesses moyennes calculées sont en assez bon accord avec les valeurs mesurées (système Ar-W (110)) notamment dans la région des faibles θ_r ou le "hard-cube" et la conservation de vitesse tangentielle aboutissent à des valeurs nettement trop élevées. La forme du lobe est bien rendue lorsque θ_i et T_s varient. Les valeurs ajustées des paramètres donnent une énergie de liaison de 0,082 eV (1880 cal/mol) et une température de Debye de surface de 160°K.

1.5.2 - Le formalisme semi-classique a été appliqué récemment au problème de la diffraction (Doll (67)). L'on écrit la fonction d'onde sous la forme $\Psi = A e^{i\phi/\hbar}$ qui, introduite dans l'équation de Schrödinger, donne en séparant parties réelle et imaginaire , une équation de conservation de flux et une équation ne contenant que ϕ en inconnue lorsque l'on pose $\hbar = 0$. (68). Le problème étant traité en supposant à priori la collision élastique, cette équation est indépendante du temps. Soit :

$$(\nabla\phi)^2 - 2M_o(E-V) = 0 \qquad (1.7)$$

dans laquelle M_o et E sont la masse et l'énergie de la particule incidente et V le potentiel d'interaction.

Ψ est alors décomposée en une somme de fonctions d'onde relatives chacune à un vecteur du réseau réciproque $\vec{G}$ et chaque composante est calculée dans l'approximation des phases stationnaires. Compte tenu de la solution fournie par (1.7) l'on obtient :

$$\Psi_{\vec{G}} = \sum_j a_j e^{i\varphi_j}$$

les phases φ_j correspondant chacune à une trajectoire classique satisfaisant à la condition de diffraction avec le vecteur $\vec{G}$ soit :

$$\vec{k}_{1//} = \vec{k}_{0//} + \vec{G} \qquad (1.8)$$

avec $$\varphi_j = -\int (x\dot{p}_x + y\dot{p}_y + z\dot{p}_z)\, dt$$

le long de la trajectoire

Les équations classiques du mouvement et l'équation 1.8 fixent les positions initiales $(x_0, y_0)_j$ des trajectoires à prendre en compte ($\vec{oz}$ est supposé être normal à la surface). Si x_0, y_0 sont réels la trajectoire est dite classiquement permise, si $x_0\ y_0$ sont complexes elle est dite classiquement interdite. Pour ces dernières φ_j est complexe et $e^{i\varphi_j}$ est exponentiellement atténuée. L'auteur a montré en appliquant ce formalisme au cas Hélium-Fluorure de Lithium qu'elles ne devaient pas pour autant être négligées (69). Le potentiel choisi ne comprend qu'une seule composante de Fourier et s'écrit :

$$V(xyz) = V_0(z) + V_1(z)\left[\cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right) + \cos\left(\frac{2\pi y}{a}\right)\right]$$

$$V_1(z) = -2\beta U_0 \exp 2\alpha(z_0 - z) \qquad (1.9)$$

$$V_0(z) = U_0\left[\exp 2\alpha(z_0 - z) - 2\exp \alpha(z_0 - z)\right]$$

$\alpha = 1{,}1\ \text{Å}^{-1}$ $\quad z_0 = 1\ \text{Å}$ $\quad U_0 = 0{,}0763$ ev

β étant un paramètre ajustable. La comparaison avec les intensités relevées expérimentalement est assez bonne (7b) (2 ordres de diffraction) et conduit à $\beta = 0{,}076$. Cette valeur diffère très peu de la valeur trouvée antérieurement par d'autres auteurs comme nous le verrons .

Le cas Hélium-Tungstène face (112) a été traité en adoptant un potentiel bi-dimensionnel ($\vec{ox}, \vec{oz}$), type Lennard-Jones 3-9 suivant $\vec{oz}$. Il est modulé suivant $\vec{ox}$ dans sa partie répulsive (Masel, Merrill et Miller (70)). Ses paramètres qui, avec la disposition géométrique des atomes du cristal dans la direction considérée, fixent sa structure, sont obtenus par ajustement du nombre de pic de diffraction et de leur am-

plitude observés expérimentalement dans la direction $[1\bar{1}0]$ (19) (20). La distance de plus courte approche Hélium Tungstène ainsi trouvée est de 3,1 Å, supérieure à la somme des "rayons" atomiques ou limite "Hard-sphère" 2,65 Å. Avec ces valeurs de paramètres la diffraction est classiquement interdite dans la direction $[1\bar{1}1]$ et n'est pas observée expérimentalement. Il semble toutefois difficile d'accorder à ces résultats une valeur intrinsèque absolue. L'expérimentation est effectuée à haute température T_s : l'atténuation des pics "genre Debye Waller" et les évènements inélastiques ne sont certainement pas négligeables.

1.5.3 - Les travaux théoriques en formalisme quantique ont pour base les résultats de la théorie de la diffusion. L'hamiltonien H du système étudié est décomposé en deux parties, l'une H_o se rapportant au système lorsque les composants ne sont pas en interaction, l'autre V(t) décrit l'interaction et dépend du temps ($H = H_o + V(t)$). Que cette dernière soit introduite de façon adiabatique ($V(t) = V(\vec{r}) \exp - \frac{\alpha |t|}{\hbar}$) (71), ou que l'on traite le problème en collision stationnaire par les propagateurs (72), l'on aboutit à une même expression de la probabilité de transition de l'état i (inital) à l'état f (final) par unité de temps :

$$w_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \phi_f | V | \Psi_i^+ \rangle|^2 \, \delta(E_f - E_i) \qquad (1.10)$$

avec :

- E énergie totale du système : la fonction δ assure la conservation de l'énergie.

$$H_o |\phi_f\rangle = E_f |\phi_f\rangle \quad , \quad |\Psi_i^+\rangle = (1 + G^+ V) |\phi_i\rangle$$

$$G^+ = (E_i - (H_o + V) + i\varepsilon)^{-1}$$

ce qui implique que $|\Psi_i\rangle$ est la fonction d'onde stationnaire d'énergie E_i de $H_o + V(r)$

En utilisant l'expression de $|\Psi_i^+\rangle$ l'élément de matrice T $T_{fi} = \langle \phi_f | V | \Psi_i^+ \rangle$ s'écrit :

$$T_{fi} = \langle \phi_f | V | \phi_i \rangle + \langle \phi_f | V G^+ V | \phi_i \rangle = \langle \phi_f | T | \phi_i \rangle \qquad (1.11)$$

T étant l'opérateur $V + VG^{+}V$

Si l'on peut calculer W_{fi} ($\varepsilon \to 0$) l'on obtient aisément les sections efficaces différentielles par exemple par élément d'angle solide $d\Omega$ et d'énergie dE .

Explicitons, dans le cas du problème qui nous préoccupe. Supposons que le potentiel d'interaction soit donné par une somme de potentiel de paire étendue à un nombre n d'atomes du cristal. L'on a :

$$H = H_c + \frac{p^2}{2M_0} + \sum_{\ell=1}^{n} v\left(\vec{r} - \vec{r}_\ell - \vec{\mu}_\ell\right)$$

H_c étant l'hamiltonien du cristal seul, $\frac{p^2}{2M_0}$ l'énergie cinétique de la particule incidente de position $\vec{r}$, $\vec{r}_\ell$ étant la position d'équilibre de l'atome ℓ du cristal et $\vec{\mu}_\ell$ son déplacement dû au mouvement thermique. L'on pose (Bendow et Ying (73))

$$H_0 = H_c + \frac{p^2}{2M_0} + \sum_{\ell=1}^{n} v\left(\vec{r} - \vec{r}_\ell\right) \qquad V = H - H_0$$

Dans ces conditions la probabilité de transition est une somme de W_{fi} étendue à tous les états finaux et à tous les états initiaux ceux-ci étant pondérés par le facteur $\exp - E_c/k_B T_S$ si E_c est l'énergie du cristal seul. Posant E_p l'énergie de la particule l'on a :

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar}\left(Z_i\right)^{-1} \sum_{i,f} e^{-E_{ci}/k_B T_S} \left|\langle \phi_f | T | \phi_i \rangle\right|^2 \delta\left(E_{cf} - E_{ci} + E_{pf} - E_{pi}\right) \quad (1.12)$$

$$Z_i = \sum_i e^{-E_{ci}/k_B T_S}$$

En introduisant la représentation de δ , $\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ixt}\, dt$

l'on obtient :

$$W_{fi} = \left(\hbar Z_i\right)^{-1} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[i\left(E_{pf} - E_{pi}\right)\frac{t}{\hbar}\right] \ll T^{+} T(t) \gg dt \quad (1.13)$$

qui est donc égale à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de l'opérateur T.

L'on voit donc, qu'avec cette décomposition du potentiel, W_{fi} donne la probabilité d'évènements inélastiques comme une perturbation par rapport à H_o introduisant lui-même les évènements élastiques. Bien qu'il soit possible d'expliciter les termes d'ordre supérieur (73) l'on ne retient souvent dans les calculs que le terme du premier ordre donné par le premier terme de (1.11) ce qui équivaut à poser T = V. Celà revient à appliquer la règle d'or de Fermi. Le résultat obtenu ne sera pas unitaire : l'on ne considère que les transitions directes sans passage par des états intermédiaires. Il est difficile d'apprécier l'importance de l'approximation ainsi faite (73).

Une décomposition différente du potentiel (Cabrera, Celli , Manson (81), Manson et Celli (74)) a été proposée en vue d'utiliser le formalisme à deux potentiels de Gell-Mann et Goldberger. Le potentiel statique produisant les évènements élastiques étant périodique est développé en composantes de Fourier :

$$\sum_{\ell=1}^{n} v(\vec{r}-\vec{r}_\ell) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z)\ \exp i(\vec{G}.\vec{R}) \qquad \text{(voir 1.5)}$$

L'on pose alors :

$$H_o = H_c + \frac{p^2}{2M_o} \qquad H = H_o + V_{\vec{G}=0}(z) + V_1$$

V_o provoque la réflexion spéculaire, V_1 la diffusion dans les pics de diffraction et la diffusion inélastique.

L'on a alors :

$$T_{fi} = \langle \phi_f | V_o | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_f^- | V_1 | \psi_i^+ \rangle \qquad (1.14)$$

avec $|\psi_i^+\rangle = |\chi_i^+\rangle + G_o^+ V_1 |\psi_i^+\rangle$, $G_o^+ = (E_i - (H_o + V_o) + i\varepsilon)^{-1}$

et $$[H_o + V_o(z)]\,|\chi\rangle = E\,|\chi\rangle \qquad (1.15)$$

χ^- désigne l'onde incidente χ^+ l'onde sortante.

Une première approximation consiste à remplacer $|\Psi_i^+\rangle$ par $|\chi_i^+\rangle$ dans (1.14) ce qui revient à ne considérer que les transitions directes produites par V_1. C'est ce que l'on appelle l'approximation de Born "distordue" (distorded wave Born approximation) : le potentiel V_0 est traité correctement, V_1 est traité par une fonction d'onde distordue par V_0.

Cette approximation est strictement équivalente à l'approximation du premier ordre décrite précédemment, V_1 contenant en plus de V les composantes de Fourier du potentiel statique. Cette expression donnera donc le même résultat en ce qui concerne les évènements inélastiques et contiendra en plus les évènements élastiques tous deux traités par transition directe. L'expression (1.13) prend alors la forme (73) (74) :

$$W_{fi} = \hbar^{-1} \sum_{\vec{s},\vec{s}'} \sum_{\ell,j} v_{\vec{s}} v_{\vec{s}'}^{*} f_{\vec{s}} f_{\vec{s}'}^{*} \exp i(\vec{s}.\vec{r}_\ell - \vec{s}'.\vec{r}_j) \exp -W_{\ell j} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp i\left[E_{pf} - E_{if}\right] \frac{t}{\hbar} \exp S_{\ell j}(t) \qquad (1.16)$$

avec $v_{\vec{s}} = \int d\vec{r}\, v(r)\, e^{-i\vec{s}.\vec{r}}$ $\qquad f_{\vec{s}} = \int d\vec{r}\, \chi_f(\vec{r})\, \chi_i^{*}(\vec{r})\, e^{i\vec{s}.\vec{r}}$

$$W_{\ell j} = \frac{1}{2} \ll (\vec{s}.\vec{\mu}_\ell)^2 + (\vec{s}'.\vec{\mu}_j)^2 \gg$$

$$S_{\ell j} = \ll (\vec{s}.\vec{\mu}_\ell(t))(\vec{s}'.\vec{\mu}_j(0)) \gg = \sum_{\alpha\beta} s_\alpha s'_\beta \langle \mu_\ell^{\alpha}(t)\, \mu_j^{\beta}(0) \rangle \quad , \quad \alpha,\beta = \vec{o\alpha}, \vec{oy}, \vec{oz}$$

L'expression de la probabilité de transition est donc une somme sur tous les couples ℓ, j d'atomes du cristal avec lesquels la particule incidente est en interaction directe, de termes contenant notamment un facteur Debye Waller et la transformée de Fourier de l'exponentielle de fonction de corrélation de déplacements. Celle-ci développée en série par rapport à $S_{\ell j}$ donne successivement la probabilité de transition inélastique, à 1 phonon ... n phonons (73). La complexité des termes croît au fur et à mesure que l'ordre n croît si bien que l'on ne calcule en général que le terme à 1 phonon. Si l'on applique les conditions cycliques il contient une fonction δ caractérisant la conservation de quantité de mouvement tangentielle (équation 1.1, n=1).

Donnant des résultats identiques à la premier avec les approximations faites, cette deuxième décomposition du potentiel ne serait pas d'un grand intérêt si elle ne permettait une meilleure approximation que nous allons analyser maintenant (74).

L'on introduit dans l'équation exacte (1.14) l'expression de $|\Psi_i^+\rangle$; en posant :

$$t_{fi} = \langle \chi_f^- | V_1 | \Psi_i^+ \rangle$$

l'on a :

$$T_{fi} = \langle \phi_f | V_0 | \chi_i^+ \rangle + t_{fi} \quad , \quad t_{fi} = \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_i^+ \rangle + \langle \chi_f^- | V_1 G_0^+ V_1 | \Psi_i^+ \rangle$$

soit en introduisant le projecteur entre G_0^+ et V_1 et en passant à la limite $\varepsilon \to 0$

$$t_{fi} = \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_i^+ \rangle + \sum_j \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_j^- \rangle \left[(E_i - E_j)^{-1} - i\pi \delta(E_i - E_j) \right] t_{ji} \qquad (1.17)$$

E_j est ici l'énergie d'un état de $H_0 + V_0(z)$, somme de l'énergie d'un état du cristal seul et de l'énergie de la particule, égale à l'énergie de la particule parallèlement à la surface (onde plane) plus l'énergie correspondant à l'hamiltonien $\frac{p_z^2}{2M_0} + V_0(z)$. Ce dernier possède un spectre continu et un spectre discret : nous noterons les énergies correspondantes E_j respectivement par E_{co} et E_d . La somme sur j est donc décomposée en deux parties ; l'approximation consiste à négliger les termes :

$$\sum_{co} \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_{co}^- \rangle (E_i - E_{co})^{-1} t_{co,i} \qquad \text{et} \qquad \sum_d \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_d^- \rangle \left(-i\pi \delta(E_i - E_d) \right) t_{di}$$

soit à négliger les transitions passant par des états intermédiaires ne conservant pas l'énergie lorsqu'ils sont situés dans le continu ou conservant l'énergie lorsqu'ils sont situés dans les états discrts. L'on a alors :

$$t_{fi} = \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_i^+ \rangle - i\pi \sum_{co} \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_{co}^- \rangle \delta(E_i - E_{co}) t_{co,i} + \sum_d \langle \chi_f^- | V_1 | \chi_d^- \rangle (E_i - E_d)^{-1} t_{di} \qquad (1.18)$$

L'on montre que cette approximation conduit à des résultats unitaires pour la diffusion élastique et inélastique. C'est, avec le fait qu'elle permet d'introduire des transitoires par états intermédiaires, son grand intérêt.

L'on a donc un système d'équations linéaires en t_{fi} (en principe infini) que l'on peut résoudre dans certains cas (74). Les éléments de matrice T_{fi} ainsi calculés sont utilisés dans l'équation (1.12).

Ce formalisme a été appliqué au cas élastique pour traiter la diffraction par les cristaux ioniques en partant toutefois d'un point de vue différent. Le potentiel étant décomposé en ses composantes de Fourier, la fonction d'onde est développé en une somme de faisceaux diffractés :

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} \Psi_{\vec{G}}(z) \exp i\,(\vec{k}_{//} + \vec{G}).\vec{r}_{//} \qquad (1.19)$$

et introduite dans l'équation de Schrödinger. L'on obtient alors un système d'équations différentielles du second ordre couplées (Tsuchida(41), Cabrera et collaborateurs (75)). Chaque $\Psi_{\vec{G}}(z)$ est ensuite développée linéairement par rapport à χ_j et l'on retrouve l'équation 1.17 . La même approximation est faite conduisant à (1.18) (75). La statistique qu'implique l'équation (1.12) est faite au préalable en utilisant un potentiel moyenné thermiquement $\langle V \rangle_T$. En supposant les écarts quadratiques $\langle u_{//}^2 \rangle$ et $\langle u_z^2 \rangle$ indépendant de la position de l'atome dans le cristal, les conditions cycliques et le potentiel (1.9), $\langle V_{\vec{G}=0} \rangle_T$ demeure un potentiel de Morse dont le coefficient U_0 est multiplié par $\exp -\alpha^2 \langle u_z^2 \rangle$, la position d'équilibre étant $z_m = z_0 + \frac{3}{2}\alpha \langle u_z^2 \rangle$, $\langle V_{\vec{G}} \rangle_T$ reste de même exponentiel son coefficient étant multiplié par $\exp\left(-\frac{1}{2} G^2 \langle u_{//}^2 \rangle - \alpha^2 \langle u_z^2 \rangle\right)$. L'examen des résultats analytiques montre que le facteur "Debye-Waller" ne doit pas être de forme simple comme on l'a vu précédemment avec l'expression (1.16).

Une méthode de résolution numérique consiste à résoudre par ordinateur le système d'équations différentielles. Elle supprime de ce fait l'approximation faite pour avoir (1.18). Elle a été utilisée récemment (Wolken (76)) avec le potentiel (1.9), donc sans introduire l'effet de la température du cristal.

Quelle que soit la méthode employée, une autre approximation vient du fait que l'on limite obligatoirement le nombre de composantes de Fourier du potentiel et le nombre de vecteurs $\vec{G}$ dans le développement (1.19) qu'ils conduisent à des canaux ouverts (diffraction observable) ou à des canaux fermés (énergie normale de la particule inférieure à la valeur de la partie attractive du potentiel).

Les résultats numériques (Goodman (77) (78) (79), Wolken (80)) montrent que les intensités dans les pics d'ordre élevé ne sont pas nulles lorsque l'on prend un petit nombre de composantes $V_{\vec{G}}$, 4 par exemple pour les 4 vecteurs du 1 ordre. Ceci signifie que les transttions indirectes sont très importantes et l'on doit de ce fait introduire un grand nombre de vecteurs $\vec{G}$ (1.19) pour obtenir des résultats sans erreur appréciable, sur l'intensité des pics 00 et du 1er ordre. Le calcul numérique indique qu'il faut en prendre au moins 29 (76) ; 60 vecteurs ont été introduits dans le premier type de calcul (79) car il nécessite un temps d'ordinateur plus réduit. Par contre l'on peut limiter le nombre de composantes $V_{\vec{G}}$ à 8 (79) (80) ; au delà de ce nombre leur influence devient très faible car leur "amplitude" décroît lorsque l'ordre de $\vec{G}$ croît. L'influence des canaux fermés est mise en relief en calculant les intensités données par He^3 et He^4 pour une même longueur d'onde associée à la particule. Les intensités obtenues sont très différentes provenant du fait que les niveaux d'énergie discrets de ces deux particules dans le même potentiel sont nettement différenciés.

Les meilleurs résultats comparés aux données expérimentales sont obtenus pour $\beta_1 = 0,10$, $0,11$ et $\beta_2 = 0,007$, $0,009$ ceux-ci étant respectivement les coefficients de la composante $V_{\vec{G}}$ des quatres premiers vecteurs $\vec{G}$ et des quatre suivants. Le calcul décrit bien l'allure qualitative des intensités observées. La comparaison quantitative est moins probante. Il faut toutefois noter, à la décharge de la théorie, que les évènements inélastiques rendent difficile la mesure des intensités absolues des évènements élastiques correspondant à la diffraction, et les valeurs expérimentales sont certainement entachées d'erreur. Ayant souligné ce point, les expérimentateurs ne manqueront pas de penser que la théorie devrait prendre en considération les évènements inélastiques, ceux-ci pouvant modifier les intensités des évènements élastiques calculés.

En limitant ces effets inélastiques au cas des échanges à un phonon le système d'équations (1.18) peut être résolu (74) et fournit les éléments de matrice T_{pi} relatifs à cet échange. Par exemple, si l'on suppose la diffusion localisée autour de la direction spéculaire l'on obtient :

$$T_{pi} = \frac{\langle \chi_i^- | V_1 | \chi_p^+ \rangle}{1 + \sum_{\omega} \rho(\omega) \sum_{\vec{q}_{p//}} |\langle \chi_i^- | V_1 | \chi_p^- \rangle|^2}$$

$\rho(\omega)$ étant la densité de fréquence, χ_p la fonction d'onde avec échange d'un phonon. T_{ii} que l'on n'a pas écrit contient la transition directe et la transition intermédiaire consistant en la création et l'annihilation du même phonon (ou vice et versa) qui est dit processus virtuel. T_{pi} contient la transition directe et la transition intermédiaire par un état élastique. L'on remarque que son numérateur est l'élément de matrice dans l'approximation de Born ne prenant en compte que la transition directe (voir équation (1.14) et commentaire).

L'introduction de cette expression dans (1.12) conduisant à des calculs inextricables l'on effectue, au préalable, la moyenne thermique du dénominateur (74). L'on obtient pour le flux de particules diffusé dans la direction Ω avec l'énergie E, $\underline{\Phi}(E,\Omega)$:

$$\underline{\Phi}(E,\Omega) = \frac{\underline{\Phi}_B(E,\Omega)}{\left[1 + \frac{1}{4}\iint_{\Omega E} \underline{\Phi}_B(E,\Omega)\, d\Omega\, dE\right]^2}$$

avec $\underline{\Phi}_B(E,\Omega)$ le flux donné par l'approximation de Born. Le dénominateur apporte une correction qui rend le résultat unitaire.

Ce formalisme a été appliqué en prenant comme modèle de cristal le solide continu dans lequel les vitesses des ondes longitudinales C_ℓ et transverses C_t sont différentes. Le spectre de fréquence est du type Debye. Le potentiel d'interaction est un mur infini dont la position est lié au mouvement thermique des atomes (orthogonalement à la surface) (81) (74). C'est l'équivalent du modèle hard-cube mais l'on tient compte ici de l'échange de moment tangentiel (équation 1.1). Avec les valeurs des paramètres relatives au Silicium, T_S = 300°K, un faisceau incident d'Hélium monocinétique de très faible vitesse (température équivalente 4°K) et $\Theta_i = 0$ les résultats montrent que (74) :

-3,3% des particules sont diffusées inélastiquement dont 2,2% par les phonons de surface. Ceux-ci diffusent les particules dans des directions nettement séparées et devraient ainsi pouvoir être détectés.

- le facteur "Debye-Waller" est très peu important et la diffusion est gouvernée par le nombre moyens de phonons .

Ce type de potentiel revient à considérer un potentiel de paire $v(r)$ unidimensionnel du type mur infini. En effet en l'injectant dans l'expression des transitions à un phonon déduite de(1.16)et en limitant les sommes aux atomes du plan de surface l'on retrouve l'expression analytique des auteurs. L'on montre alors qu'au facteur "Debye Waller" près, il est équivalent de traiter le problème par la méthode usuelle de perturbation dépendante du temps limitée au premier ordre en ce qui concerne $\Phi_{\beta}(E,\Omega)$, en développant de même le potentiel au premier ordre :

$$V(z_0 + u_z) = V(z_0) + u_z \frac{dV}{dz}(z_0)$$

Cette méthode avait été antérieurement utilisée pour traiter le problème unidimensionnel (Allen et Feuer (82), Goodman (83)) puis a été étendue au problème tridimensionnel (Goodman (84)). Dans ce dernier travail le cristal est représenté comme ci-dessus par un solide continu mais avec $C_t = C_l$: il ne comporte pas de phonons de surface. Dans un travail ultérieur (79) la zone de Brillouin, qui est un octet de sphère, est modifiée de façon à coïncider en surface avec la zone de Brillouin d'une face cristalline (001).

Les résultats sont comparées aux données expérimentales relatives au système He-Ag (111) (33). L'auteur considère deux paramètres ajustables : la température de Debye de surface θ_S et la largeur théorique du détecteur $\Delta\Omega$. Le lobe de réflexion calculé pour les deux plus petites valeurs de E_i a une bonne forme pour $\Delta\Omega = 6°$, valeur supérieure à la "largeur" du détecteur expérimental, et $\theta_S = 155°K$ avec la sphère de Debye et $\theta_S = 183°K$ avec la zone de Brillouin modifiée. Les amplitudes ne sont toutefois pas correctes le pic élastique calculé étant trop important ou les "amplitudes" d'évènements inélastiques trop faibles.

Ce résultat et son interprétation ont été très critiqués (Beeby (85)). L'auteur de cette critique préfère utiliser dans son analyse une "largeur" de détecteur de 1° et introduire la "largeur" du faisceau incident qui est quasi monocinétique. Ces conditions sont plus proches de la réalité expérimentale. Ceci étant il remarque que le facteur Deby-Waller étant égal à 1 dans le travail précédent les évènements élastiques sont

favorisés. S'il n'en est pas ainsi les évènements inélastiques seront plus important et en particulier les échanges à deux phonons ne seront pas négligeables. Partant donc du même modèle (cristal et potentiel) il développe une théorie en prenant comme point de départ l'équation intégrale de la diffusion dans laquelle la fonction d'onde de diffusion est bien entendu l'inconnue. La condition d'annulation de cette fonction sur le mur infini du potentiel fournit une équation intégrale dont l'inconnue est le facteur de réflexion. Celle-ci est résolue par itération, le $n+1^{ième}$ terme donnant l'échange à n phonons.

Le flux de diffusion pour les mêmes conditions expérimentales est alors calculé pour l'échange à un phonon (85) et une bonne estimation de ce flux est obtenue dans le cas d'échange à deux phonons (86). Le résultat indique clairement que le premier terme seul ne peut exprimer les résultats expérimentaux. L'échange à deux phonons ne peut être négligé. Dans ces conditions il serait difficile de déduire des résultats expérimentaux les propriétés des phonons de surface. Il faut toutefois remarquer que dans le cas analysé la température T_s du cristal est environ égale à deux fois sa température de Debye.

Il était donc intéressant de chercher à définir un critère simple, permettant de délimiter le domaine dans lequel les valeurs des paramètres peuvent varier (E_i T_s θ_D ...) et conduisant à un échangé à 1 phonon prépondérant. Pour ce faire le modèle précédent est utilisé avec la restriction supplémentaire de conservation de vitesse tangentielle (Weare (87)). La condition d'annulation de la fonction d'onde sur le mur fournit les coefficients du développement de celle-ci dans lequel les termes à 1, 2, ... n phonons peuvent être explicités. En ne prenant que les termes à 1 et 2 phonons les transitions intermédiaires sont négligées sauf la transition virtuelle à 1 phonon dans la réflexion élastique. Le résultat montre que l'échange à deux phonons est négligeable si :

$$\mu \frac{E_i (\cos\theta_i)^2}{k_B \theta_D} \frac{T_s}{\theta_D} < 0{,}01$$

Si l'on admet que la partie attractive du potentiel est stationnaire l'énergie normale de la particule est égale à son énergie en phase gazeuse augmenté de l'accélération produite par ce dernier soit :

$$E_i (\cos\theta_i)^2 + U_o$$

En prenant $E_i (\cos \theta_i)^2 = 0$ et $V_0 = 100$ cal/mol ceci imposerait une température T_s inférieure à :

130°K (Ag) - 120°K (Pf) - 300°K (W) - 343°K (Cu) - (Hélium)

Pour le Cuivre en considérant $E_i = 1485$ cal/mol, $\theta_i = 80°$ ceci donnerait $T_s < 237°K$. Il semble que cette condition soit très difficile à satisfaire expérimentalement tout en conservant une surface propre.

Pour terminer cette revue signalons que le problème inverse soit la désorption a été traitée dans l'approximation de Born à 1 phonon (73) (88) soit à partir de l'expression (1.16). Ceci suppose que l'énergie de liaison est inférieure à $k_B \theta_D$ et que la température du cristal soit suffisamment basse pour que dans l'état adsorbé seule une bande étroite d'énergie soit peuplée au voisinage et au dessus du niveau le plus bas. L'adsorption est donc très localisée et dans cette région le potentiel est supposé être harmonique. Ses rayons de courbure parallèlement ($r_{//}$) et perpendiculairement ($r_\perp$) à la surface sont différents. Dans une direction donnée la distribution de vitesse des particules désorbées est de la forme $v^2 \exp -\beta v^2$. Le lobe de réémission est différent d'une forme en cos θr et plus resserré autour de la normale lorsque $r_{//} / r_\perp > 1$. Cette forme est très sensible à la valeur de ce paramètre. Le flux total de désorption est proportionnel à $\exp -U_o / k_B T_s$, le facteur préexponentiel étant de l'ordre de 10^5 pour les valeurs des paramètres choisies ($\theta_D = 343°K$, $T_s < \frac{1}{2} \theta_D$). Les résultats expérimentaux concernant le système Hélium-Constantan ($4°K < T_s < 18°K$) indiquent que la distribution de vitesse est de la forme $v \exp -\beta v^2$ et que le facteur préexponentiel est voisin de 10^7 (89).

L'allure générale du phénomène décrit par cette théorie et l'ordre de grandeur des valeurs numériques sont acceptables.

1.6 - Au terme de cette revue il est bon de tenter une rapide synthèse. En ce qui concerne les travaux expérimentaux l'on a vu que l'on mesure à l'heure actuelle les premiers moments de la distribution de vitesse des particules réfléchies dans une direction donnée à partir de faisceau incident quasi-monocinétique. Ces informations récentes sont déjà très précieuses. La densité d'information serait évidemment considérablement accrue si l'on pouvait obtenir la distribution de vitesse elle-même. Ceci suppose une réduction des erreurs de mesure et une opération de déconvolution qui n'est pas du tout aisée.

Il serait d'autre part très souhaitable que la nature et la quantité d'impuretés adsorbées en surface des cristaux ioniques utilisés, s'il y a lieu, soit bien précisées. Pour les métaux l'on a vu qu'il était indispensable d'éviter l'adsorption de très faible quantité de corps étrangers. Tout en évitant celà il serait important de pouvoir abaisser la température du cristal au-dessous de sa température de Debye. Ceci paraît être la difficulté majeure. Si elle peut être vaincue les évènements inélastiques à un phonon devraient être prépondérant et la distribution de vitesse devrait alors traduire le "spectre de fréquence" en surface.

En ce qui concerne la théorie l'on a vu que le formalisme quantique permettait de décrire le cas purement élastique en ne concédant que de minimes approximations. Lorsque les évènements inélastiques sont pris en considération ils sont traités comme une perturbation. De ce fait la collision élastique est en quelque sorte introduite à priori et son importance peut être surestimée si la perturbation n'est pas traitée correctement. En ce qui la concerne l'on a vu que l'on ne tenait compte que des transitions directes, les transitions indirectes étant au mieux introduites dans un facteur de renormalisation. De plus devant les difficultés de calcul l'on se contente dans la majorité des cas de calculer le terme à un phonon.

Il serait donc très souhaitable de pouvoir réduire l'importance des approximations ainsi faites.

Le modèle de solide est toujours un solide continu, son spectre de fréquence étant du type Debye. Le mouvement des atomes de surface est en général identique à celui des atomes de volume. Toutefois, et faute de mieux une correction est faite en prenant une température de Debye de surface inférieure à celle du cristal. Cette très mauvaise représentation de la surface devrait aussi être améliorée.

Enfin le mouvement des atomes du solide n'est pas modifié par l'atome incident. Ceci limite le champ d'application des résultats à des réseaux rigides et à des particules incidentes de faible énergie cinétique.

A l'opposé l'on a vu que les théories classiques les plus élaborées permettaient de décrire des échanges d'énergie particule cristal très important, en utilisant l'hypothèse de conservation de la vitesse tangentielle. En effet avec le modèle chaîne linéaire l'on peut décrire et tenir compte correctement de la capture. De plus le spectre de

fréquence du modèle de cristal est pris en compte ainsi que la modification du mouvement de ses atomes par la particule incidente.

En suivant cette dernière démarche, il nous a semblé intéressant de tenter de la transposer en formalisme quantique et de l'étendre à un cristal tridimensionnel.

Cette tentative et les premiers résultats obtenus sont exposés dans ce qui suit.

CHAPITRE II

MODELE ET METHODE

Le solide est représenté par un cristal de structure déterminée mais non précisée pour l'instant afin de pouvoir traiter le problème avec la plus grande généralité aussi loin qu'on le pourra. Il est composé de N^3 atomes identiques de masse M. Il présente une surface plane théoriquement propre ou couverte d'une monocouche complète d'atomes adsorbés.

Les forces entre atomes, de quelque nature qu'ils soient, sont supposées dériver de potentiels harmoniques. Dans ces conditions un choix raisonnable des constantes de force, par exemple satisfaisant au critère de stabilité, ajoute généralement aux ondes de volume des ondes dont la fréquence pour un même vecteur d'onde est inférieure à la fréquence des ondes de volume, dans le cas de la surface propre (90). L'adsorption d'une monocouche provoque une diminution des valeurs de ces fréquences si l'adsorbat est de masse supérieure à M ou (et) si les constantes de forces de liaison adsorbat-cristal sont faibles. Dans le cas contraire, ces fréquences sont accrues et ces ondes peuvent disparaitre dans la bande d'onde de volume tandis qu'au-dessus de celle-ci peuvent apparaitre de nouvelles ondes dont les fréquences pourront être très élevées (90) (1). Les unes et les autres se propagent et sont localisées en surface : leur amplitude décroit exponentiellement avec la distance à celle-ci.

La particule incidente (masse M_o), en phase gazeuse, se déplace dans un espace à potentiel constant. Elle n'a alors aucune interaction avec le solide. Si l'on prend comme niveau zéro le minimum de l'énergie potentielle de cette particule dans l'état adsorbé et si U_o est son énergie de liaison, son niveau énergétique sera donc égal en phase gazeuse à $U_o + E_i$, E_i étant l'énergie cinétique. Ces deux grandeurs sont des données du problème. Afin de pouvoir repérer sa position et sa vitesse elle sera

représentée par un paquet d'onde tridimensionnel tel que les valeurs moyennes de position en fonction du temps donnent une trajectoire rectiligne. Soit par exemple AX cette trajectoire moyenne (fig. 8) A étant son intersection avec le plan parallèle à la surface passant par O, O position d'équilibre de la particule incidente lorsqu'elle est liée à, ou adsorbée sur la surface. En traçant une parallèle en O à AX l'on définit les angles θ et φ compte tenu du repère trirectangle o x y z, $\vec{oz}$ étant normal à la surface. La position de A et les angles θ et φ sont les paramètres d'impact. Nous aurons donc trois opérateurs position et trois opérateurs vitesse correspondants :

$$r_o^{\sigma} \quad , \quad r_o'^{\sigma} = - \frac{i\hbar}{M_o} \frac{\partial}{\partial r_o^{\sigma}} \quad r_o \qquad \sigma = x, y, z$$

Considérons maintenant la particule en intéraction avec le solide. Entre elle et un atome du cristal, avec lequel elle est directement en interaction, existe un potentiel supposé harmonique. Le potentiel total U ressenti par la particule sera la somme de ces potentiels partiels, somme qui est donc étendue aux n_o atomes du cristal avec lesquels la particule est supposée être en interaction directe. U dépend donc des déplacements par rapport aux positions d'équilibre des $n_o + 1$ atomes considérés et de constantes de force qui en général ne seront pas égales aux constantes de force prévalant entre atomes du solide, ou entre ceux-ci et les atomes de l'adsorbat. L'on symbolise cette dépendance par U (P).

L'on impose l'alternative suivante :

- Si $U(P) < U_o$ la particule est en interaction avec le cristal, l'hamiltonien est alors :

$$H = h_c + \frac{M_o}{2} \sum_{\sigma} (R_o'^{\sigma})^2 + U(P) \qquad (2.1)$$

- Si $U(P) > U_o$ alors U (P) est indépendant de P et égal à U_o ;
la particule est en phase gazeuse, et l'hamiltonien s'écrit :

$$h = h_c + \frac{M_o}{2} \sum_{\sigma} (r_o'^{\sigma})^2 + U_o \qquad (2.2)$$

avec h_c halmitonien du cristal seul (surface propre ou couverte d'une monocouche d'adsorbat)

L'on réalise ainsi une "coupure" spatiale du potentiel, l'ensemble des positions à la coupure ($U(P') = U_o$) symbolisé par P' étant notamment fonction des paramètres d'impact et fluctuant avec le mouvement des atomes du cristal. Ces positions ne peuvent être définies qu'en valeurs moyennes. Notons qu'à la coupure il n'y a pas discontinuité sur la valeur du potentiel, les discontinuités apparaissent sur ses dérivées.

Le développement théorique comportera donc trois étapes :

- entrée de la particule en interaction : pour décrire l'entrée de la particule dans le potentiel l'on écrira qu'à un instant déterminé mais arbitraire le système passe brutalement de l'hamiltonien h à l'hamiltonien H. L'on emploiera pour celà la technique de l'approximation soudaine appliquée à un instant donné ce qui permettra de définir les "conditions initiales" d'évolution du système soumis à l'hamiltonien H, en utilisant le mode de description de Heisenberg. A cet instant l'on imposera alors la coïncidence entre la position moyenne de la particule et la "coupure" spatiale du potentiel.

- évolution du système cristal et particule en interaction qui sera traitée rigoureusement.

- retour de la particule en phase gazeuse : la même technique que pour l'entrée sera utilisée ces deux processus étant évidemment inverse l'un de l'autre. La difficulté réside ici dans la détermination de la probabilité de retour, en fonction du temps de l'interaction.

Comme on l'a indiqué l'on utilisera constamment le mode de description de Heisenberg. Les résultats obtenus seront donc valables en formalisme quantique et classique, les équations d'évolution étant les mêmes en approximation harmonique dans ce mode de description, pour les deux formalismes. La correspondance s'établit en remplaçant les opérateurs par les grandeurs correspondantes.

La méthode adoptée implique qu'au moment du brusque changement d'hamiltonien, lors de l'entrée par exemple, la totalité du paquet d'onde pénètre sans déformation dans le potentiel d'interaction particule cristal. L'on ignore ainsi les effets de déphasage et d'atténuation des ondes qui déforment le paquet d'onde et qui peuvent être sensibles lors de discontinuité sur les dérivées du potentiel.

Si ces effets sont importants, la méthode adoptée ici fournirait un échange d'énergie majoré par rapport à l'échange réel. Elle pourrait en fait être considérée comme une approximation du type semi-classique et les résultats obtenus ne seraient alors valables que pour des valeurs élevées de l'énergie cinétique E_i de la particule incidente. L'on peut illustrer

celà par un ordre de grandeur, en utilisant le critère de validité de l'approximation semi-classique. En supposant le potentiel (harmonique) linéaire (fig. 9) l'on obtient alors :

$$E_i \gg \frac{1}{2} M \left(\frac{\hbar}{x_D} \frac{2U_o}{M^2}\right)^{2/3}$$

soit pour l'Hélium $E_i \gg 8.10^{-3}$ ev si $U_o = 300$ cal/mol $= 1,3.10^{-2}$ ev, $x_D = 0,3$ Å. Cette restriction nous semble toutefois trop sévère pour les raisons suivantes :

a) - L'hamiltonien H peut s'écrire :

$$H = h_c + \frac{M_o}{2} \sum_{\sigma} (R'^{\sigma}_o)^2 + U(P - P_o) + U(P_o)$$

$U(P_o)$ étant obtenu en prenant dans U (P) les termes $K (R^{\sigma}_o)^2$ ($\sigma = x$, y ou z), R^{σ}_o étant l'opérateur correspondant au déplacement de la particule en interaction par rapport à sa position d'équilibre, dans la direction σ . Bien entendu l'on a $U(P) = U(P - P_o) + U(P_o)$. L'on peut alors considérer l'hamiltonien harmonique $h' = U(P_o) + \frac{Mo}{2} \sum_{\sigma} (R'^{\sigma}_o)^2$ dont les niveaux d'énergie sont discrets, couplé au cristal par l'intermédiaire du terme $U(P - P_o)$. La perturbation va faire apparaître dans h' les niveaux relatifs aux phonons du cristal, ce qui a pour effet de le peupler d'un continuum de niveaux, pour peu que le nombre d'atomes N^3 du solide soit suffisamment grand.

Dans ces conditions une onde plane d'énergie $U_o + (\hbar k)^2/2 M_o$ dont le paquet d'ondes est composé, pourra trouver dans le potentiel un niveau de même énergie et pourra pénétrer sans atténuation notable, à l'exception des ondes de très faible $\vec{k}$, pour lesquelles la longueur d'onde associée est grande par rapport à la portée du potentiel. De ce fait la pénétration du paquet d'onde pourra être importante sans trop grande déformation.

b) - l'on a utilisé une somme de potentiels harmoniques pour décrire le potentiel d'interaction entre la particule incidente et les n_o atomes du cristal. Ce type de potentiel représente mal la partie attractive du potentiel réel; celle-ci étant à plus longue portée et continue ainsi que ses dérivées (voir fig. 9). De ce fait, au point correspondant à A' pour le potentiel réel la déformation réelle du paquet d'onde sera faible et l'on peut se rapprocher des conditions réelles en le faisant pénétrer totalement comme nous le proposons.

Au total la méthode décrite ici semble être une bonne approximation dans la mesure où la partie attractive à longue portée du potentiel d'interaction, qui est très mal représentée, a un faible effet sur l'échange d'énergie c'est-à-dire si la partie répulsive de celui-ci, qui peut être correctement décrite, a un effet prépondérant.

Cette approche de la collision présente l'avantage d'introduire automatiquement dans les développements du calcul, la matrice dynamique du système cristal particule en interaction. Ainsi est facilement introduit le champ global de phonons du cristal, éventuellement perturbé par la particule en interaction, et les trois phonons supplémentaires qu'elle fait apparaître. Notamment les phonons localisés en surface, s'ils existent, sont naturellement introduits, qu'ils soient inhérents au cristal ou à la présence de la monocouche adsorbée, ou dus à l'interaction de la particule elle-même. Il sera aussi de ce fait, tenu compte de la modification du mouvement des atomes du cristal provoquée par l'interaction de la particule. L'échange d'énergie à tous les ordres de phonons sera ainsi traité correctement, dans le cadre du modèle adopté.

L'on peut d'ores et déjà discuter qualitativement les résultats que l'on peut escompter.

Supposons tout d'abord que les trois fréquences supplémentaires introduites par l'interaction de la particule aient des valeurs telles qu'elles tombent dans la bande de fréquence du cristal. L'on peut alors s'attendre à ce que l'échange d'énergie soit aisé et en extrapolant le résultat obtenu avec la chaîne linéaire s'attendre à ce qu'il soit à la limite complet. La particule pourra être capturée.

Inversement supposons que les valeurs de ces fréquences soient supérieures à la fréquence de coupure du cristal (modes localisés). L'échange d'énergie sera certainement beaucoup moins aisé et d'autant mois que les fréquences seront élevées comparées à la fréquence maximum du cristal. Dans ce cas, l'on pourra donc décrire les collisions quasi élastiques ou élastiques, la question étant de savoir dans quelle mesure ces dernières pourront être bien décrites par le modèle. Remarquons qu'elles ne sont pas introduites à priori.

Le paramètre important dans cette discussion est alors le rapport de masse $\mu = \frac{M_o}{M}$. Pour des valeurs élevées de celui-ci l'on sera certainement dans le premier cas envisagé ci-dessus : pour des particules telles que le Xénon et le Krypton, le modèle devrait donc donner un échange d'énergie important. Au contraire, pour des particules légères telles que l'Hélium et le Néon l'on devrait être dans le second cas : le modèle devrait alors donner une collision élastique ou quasi élastique.

L'allure qualitative du phénomène est donc conforme aux résultats expérimentaux analysés dans l'introduction.

Admettons donc, par exemple, que l'hélium en interaction crée des modes localisés en surface et supposons qu'à la surface du cristal soit adsorbée une impureté de faible masse et forte énergie de liaison, comme c'est en général le cas lorsque l'adsorption se produit à partir de l'atmosphère résiduelle d'une enceinte expérimentale. Si, comme l'indiquent les résultats théoriques, ces impuretés adsorbées provoquent l'apparition de modes localisés en surface, et si leurs fréquences sont voisines de celle des modes localisés de l'hélium, cet atome pourra alors échanger très facilement de l'énergie avec les impuretés adsorbées.

Qualitativement le modèle indique donc qu'un faible taux d'impuretés peut provoquer la diminution d'amplitude du pic "élastique" de diffusion de ce gaz ce qui est à nouveau conforme aux résultats expérimentaux en ce qui concerne les cristaux métalliques.

CHAPITRE III

ENTREE DE LA PARTICULE EN INTERACTION

La première étape du calcul revient donc à écrire les conditions de passage brutal de l'hamiltonien h du cristal et de la particule libre à l'hamiltonien H du cristal et de la particule en interaction. Pour cela l'on transformera d'abord les hamiltoniens, puis on effectuera le passage de l'un à l'autre. Ayant "projeté" les anciens phonons sur les nouveaux l'on obtiendra l'énergie moyenne de ces derniers puis les équations d'évolution du système.

III. 1 - Hamiltoniens :

Si l'on repère chaque atome par un triplet de nombres entiers désigné symboliquement par j en réservant j = 0 pour la particule incidente, si R_j^σ désigne le déplacement de l'atome j par rapport à sa position d'équilibre dans la direction σ (σ = x ou y ou z), l'hamiltonien du cristal et de la particule en interaction s'écrit :

$$2H = M_o \sum_{\sigma} (R'^{\sigma}_o)^2 + M \sum'_{j,\sigma} (R'^{\sigma}_j)^2 + \sum_{j,\sigma} \sum_{l,\alpha} K^{\sigma\alpha}_{jl} R^{\sigma}_j R^{\alpha}_l \qquad (3.1)$$

R et R' étant les opérateurs position et vitesse, $K^{\sigma\alpha}_{jl}$ la constante de force qui prévaut entre atomes j et l pour des déplacements dans les directions σ pour j et α pour l.
$\sum'$ signifie que dans cette somme j ne peut être égal à o.

L'on choisit une des constantes de force de façon arbitraire soit K_n et l'on opère le changement de variable

$$\tau = \left(\frac{K_n}{M}\right)^{1/2} t \text{ , soit :}$$

$$\mathcal{H} = \frac{2H}{K_n} = \mu \sum_{\sigma} (\dot{R}^{\sigma}_o)^2 + \sum'_{j,\sigma} (\dot{R}^{\sigma}_j)^2 + \sum_{j,\sigma} \sum_{l,\alpha} \beta^{\sigma\alpha}_{jl} R^{\sigma}_j R^{\alpha}_l \qquad (3.2)$$

avec $\mu = \frac{M_o}{M}$, $\beta^{\sigma\alpha}_{jl} = K^{\sigma\alpha}_{jl} (K_n)^{-1}$

τ est sans dimension, les grandeurs correspondant aux opérateurs R et $\dot{R}$ sont des longueurs ($\dot{R} \rightarrow \frac{dR}{d\tau}$).

Sous forme matricielle l'expression 3.2 s'écrit :

$$\mathcal{H} = \widetilde{|\dot{R}_i^\sigma|} \, \|\gamma\|^{-2} |\dot{R}_i^\sigma| + \widetilde{|R_i^\sigma|} \, \|\beta\| \, |R_i^\sigma| \qquad (3.3)$$

où $|\ |$ indique une matrice colonne, $\|\ \|$ une matrice carrée, $\widetilde{|\ |}$ la transposée. La matrice $\|\beta\|$ et donc les matrices $|\dot{R}|$, $|R|$ et $\|\gamma\|$ sont écrites de telle façon que les trois premières lignes correspondent aux termes de l'atome j = o. $\|\beta\|$ et $\|\gamma\|$ sont des matrices d'ordre maximum $3N^3 + 3$ (problème tridimensionnel), la dernière étant diagonale de termes $1 - S\delta_{oj}$ ($1 - S = \mu^{-1/2}$, δ_{oj} symbole de Kronecker).

L'on procède alors à une transformation usuelle (91) en posant :

$$|R_i^\sigma| = \|\gamma\| \, \|B_i^\sigma\| \, |Q_k| \quad , \quad |\dot{R}_i^\sigma| = \|\gamma\| \|B_i^\sigma\| \, |\dot{Q}_k| \qquad (3.4)$$

ce qui donne :

$$\mathcal{H} = \sum_k \left(\Omega_k^2 Q_k^2 + \dot{Q}_k^2\right)$$

Ω_k étant les valeurs propres de la matrice dynamique du cristal avec particule en interaction $\|D\|$.

$$\|D\| = \widetilde{\|\gamma\|} \, \|\beta\| \, \|\gamma\| \qquad (3.5)$$

et $\|B\|$ la matrice unitaire qui la diagonalise

$$\|\widetilde{B}\| \|B\| = \|\hat{1}\| \qquad (3.6)$$

Des équations (3.4) et (3.6) l'on tire :

$$\left.\begin{aligned} R_i^\sigma &= (1 - S\delta_{oj}) \sum_k B_{jk}^\sigma \, Q_k \\ \dot{R}_i^\sigma &= (1 - S\delta_{oj}) \sum_k B_{jk}^\sigma \, \dot{Q}_k \end{aligned}\right\} \qquad (3.7)$$

$$\left.\begin{aligned} &\sum_k B_{jk}^\sigma \, B_{lk}^\alpha = \delta_{jl} \, \delta_{\sigma\alpha} \\ &\sum_{j\sigma} B_{jk}^\sigma \, B_{jk'}^\sigma = \delta_{kk'} \end{aligned}\right\} \qquad (3.8)$$

Désormais on réservera les lettres majuscules pour décrire la situation précédente soit le cristal et la particule en interaction, les lettres minuscules pour décrire le cristal et la particule en phase gazeuse. Dans ce dernier cas "l'Hamiltonien" transformé s'écrit :

$$h = \sum_k ((\dot{q}_k)^2 + \omega_k^2 q_k^2) + \mu \sum_\sigma (\dot{r}_o^\sigma)^2 + \frac{2U_o}{K_n} \qquad (3.9)$$

composé de l'hamiltonien du cristal seul ($3N^3$ valeurs propres ω_k^2), de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle constante U_o, de la particule en phase gazeuse. Les relations (3.7) et (3.8) sont valables écrites en lettre minuscule si l'on impose $j \neq 0$, ou sous forme matricielle en ce qui concerne les premières :

$$\begin{vmatrix} r_o^\sigma \\ r_i^\sigma \end{vmatrix} = \begin{Vmatrix} \|1\| & 0 \\ 0 & \|b_i^\sigma\| \end{Vmatrix} \begin{vmatrix} r_o^\sigma \\ q_k \end{vmatrix}, \qquad \begin{vmatrix} \dot{r}_o^\sigma \\ \dot{r}_i^\sigma \end{vmatrix} = \begin{Vmatrix} \|1\| & 0 \\ 0 & \|b_{ik}^\sigma\| \end{Vmatrix} \begin{vmatrix} \dot{r}_o^\sigma \\ \dot{q}_k \end{vmatrix} \qquad (3.10)$$

Notons que la matrice dynamique $\|D\|$ peut s'écrire :

$$\|D\| = \|d'\| + \|V\| \qquad (3.11)$$

avec

$$\|d'\| = \begin{Vmatrix} D_{oo}^{xx} & & & & \\ & D_{oo}^{yy} & & & O \\ & & D_{oo}^{zz} & & \\ & O & & \boxed{\|d\|} & \end{Vmatrix}$$

$\|d\|$ étant la matrice dynamique du cristal seul, d'ordre $3N^3$.

$\|V\|$ est alors la matrice de perturbation qui couple le mouvement de la particule au cristal. Ses termes proviennent exclusivement de l'interaction de la particule avec les n_o atomes du cristal pour lesquels il y a interaction directe.

III.2 - Passage de $\mathcal{H}$ à $\mathcal{H}$:

Avant interaction la particule est en phase gazeuse, le cristal est en équilibre thermique (température T). La fonction d'onde $|\Psi\rangle$ représentant un état du système est égale au produit des fonctions d'onde d'oscillateurs de fréquence ω_k et de la fonction d'onde du paquet d'onde représentant la particule incidente libre.

Après interaction, la particule est dans le champ de potentiel de la surface (hamiltonien $\mathcal{H}$). Par commodité l'on suppose que le brusque changement d'hamiltonien ($\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}$) a lieu à $\tau = 0$. Pour $\tau \geqslant 0$ l'on se place en représentation de Heisenberg. De ce fait :

- la fonction d'onde $|\Phi\rangle$ sera indépendante du temps et à égale à $|\Psi\rangle (\tau = 0)$,
- les opérateurs évoluent dans le temps. En particulier l'ensemble des opérateurs $R_i^\sigma(\tau)$ et $\dot{R}_i^\sigma(\tau)$ est donné par les relations matricielles (3.4) dans lesquelles*

$$\left|Q_K(\tau)\right| = \left\| \cos(\Omega_K \tau) \right\| \left|Q_K^{(o)}\right| + \left\| \frac{\sin(\Omega_K \tau)}{\Omega_K} \right\| \left|\dot{Q}_K^{(o)}\right| \quad , \quad \left|\dot{Q}_K(\tau)\right| = \frac{d}{d\tau}\left|Q_K(\tau)\right| \qquad (3.12)$$

Pour réaliser le passage infiniment rapide d'un hamiltonien à un autre, il faut écrire que l'état du système avant et après interaction à $\tau = 0$ est le même (92). Ceci signifie, par exemple, que la distribution statistique de la position de l'atome j est la même avant qu'après :

$$\forall \{i,\sigma\} \; ; \; p > 0 \quad \langle\Psi| (r_i^\sigma)^p |\Psi\rangle = \langle\Phi| (R_i^\sigma)^p |\Phi\rangle \qquad \tau = 0$$

Plus généralement cette condition revient à écrire que la distribution statistique de toute grandeur représentée par des opérateurs écrits d'une part en lettres minuscules et d'autre part en lettres majuscules, avec les mêmes paires d'indices $\{i,\sigma\}$ prises dans le même ordre seront égales.

L'ensemble de ces relations, permet de remplacer dans toute expression les opérateurs R_i^σ ($\tau = 0$) et $\dot{R}_i^\sigma$ ($\tau = 0$) par r_i^σ ($\tau = 0$) et $\dot{r}_i^\sigma$ ($\tau = 0$). Les valeurs moyennes aux différents ordres de toute grandeur seront ainsi égales avant et après interaction à $\tau = 0$.

---

* La notation $\| \backslash \|$ indique une matrice diagonale

L'on peut en particulier effectuer ce remplacement dans les relations 3.4 inversées. L'on obtient :

$$\left|Q_K^{(o)}\right| = \widetilde{\left\|B_i^\sigma\right\|}\,\|\gamma\|^{-1}\left|\begin{matrix} r_o^\sigma \\ r_i^\sigma \end{matrix}\right| \qquad \left|\dot{Q}_K^{(o)}\right| = \widetilde{\left\|B_i^\sigma\right\|}\,\|\gamma\|^{-1}\left|\begin{matrix} \dot{r}_o^\sigma \\ \dot{r}_i^\sigma \end{matrix}\right| \tag{3.13}$$

relations qui donnent les opérateurs Q_K et $\dot{Q}_K$ à $\tau = 0$, soit les "conditions initiales" du mouvement.

En introduisant les expressions (3.10) et en développant l'on a :

$$Q_K^{(o)} = (I-S)^{-1}\sum_\sigma B_{oK}^\sigma r_o^\sigma + \sum_k e_{Kk}\, q_k\,, \qquad \dot{Q}_K^{(o)} = (I-S)^{-1}\sum_\sigma B_{oK}^\sigma \dot{r}_o^\sigma + \sum_k e_{Kk}\,\dot{q}_k \tag{3.14}$$

avec

$$e_{Kk} = \sum_{i\sigma}{}' B_{iK}^\sigma\, b_{ik}^\sigma \tag{3.15}$$

L'on a réalisé ainsi la "projection" des "anciens phonons" sur les "nouveaux".

III.3 - Energie moyenne des nouveaux phonons

En approximation harmonique l'énergie moyenne dans une vibration Ω_K ou le "nombre" de phonons dans cette fréquence sont indépendant du temps. L'énergie pour l'état $|\varphi\rangle$ est donnée par :

$$\langle E_K\rangle = \langle\varphi|\Omega_K^2\,(Q_K^o)^2 + (\dot{Q}_K^o)^2|\varphi\rangle$$

soit en utilisant les relations (3.14) :

$$\langle E_K\rangle = \mu\sum_{\sigma\alpha} B_{oK}^\sigma\, B_{oK}^\alpha\,\Omega_K^2\langle\varphi|r_o^\sigma\, r_o^\alpha|\varphi\rangle + \sum_k (\Omega_K^2 - \omega_k^2)\langle\varphi|q_k^2|\varphi\rangle (e_{Kk})^2$$
$$+\mu\sum_{\sigma\alpha} B_{oK}^\sigma\, B_{oK}^\alpha\langle\varphi|\dot{r}_o^\sigma\,\dot{r}_o^\alpha|\varphi\rangle + \sum_k \langle e_k\rangle\,(e_{Kk})^2 \tag{3.16}$$

$\langle e_k\rangle$ étant l'énergie de la vibration k dans l'état $|\varphi\rangle$. L'on voit immédiatement que la quantité $(e_{Kk})^2$ est la part d'énergie que le "nouveau phonon Ω_K" prend à "l'ancien ω_k". Le dernier terme de (3.16) représente donc la part d'énergie prise par le "nouveau phonon Ω_K" au cristal dans l'état $|\varphi\rangle$. Afin de préciser la signification physique des trois premiers termes il est utile, et ce sera une bonne vérification, d'effectuer la somme

$$\sum_K \langle E_K\rangle$$

Les détails du calcul sont donnés en annexe I. Notons que l'on vérifie la relation $\sum_K (e_{Kk})^2 = 1$. L'on obtient :

$$\sum_K \langle E_K \rangle = \mu \sum_{\sigma\alpha} \|D\|^{\sigma\alpha}_{oo} \langle \varphi | r_o^\sigma \, r_o^\alpha | \varphi \rangle + \sum_{i\sigma}{}' \sum_{l\alpha}{}' \|V\|^{\sigma\alpha}_{il} \langle \varphi | r_i^\sigma \, r_l^\alpha | \varphi \rangle$$
$$+ \mu \sum_\sigma \langle \varphi | (\dot{r}_o^\sigma)^2 | \varphi \rangle + \sum_k \langle e_k \rangle \qquad (3.17)$$

la notation $\| \|^{\sigma\alpha}_{il}$ indiquant que l'on prend le terme de ligne $i\sigma$ et colonne $l\alpha$ de la matrice $\| \|$.

Cette expression ne contient pas de termes tels que $\langle \varphi | R_o^\sigma \, R_l^\alpha | \varphi \rangle$ car un tel terme est égal à $\langle \varphi | r_o^\sigma \, r_l^\alpha | \varphi \rangle$ ($\tau = 0$) qui est nul. En effet,

$$\langle \varphi | r_o^\sigma \, r_l^\alpha | \varphi \rangle = \langle \varphi_p | r_o^\sigma | \varphi_p \rangle \langle \varphi_c | r^\alpha_l | \varphi_c \rangle = 0 \text{ car } \langle \varphi_c | r^\alpha_l | \varphi_c \rangle = 0$$

$|\varphi_p\rangle$ et $|\varphi_c\rangle$ étant respectivement les fonctions d'onde de la particule libre et du cristal seul.

Le quatrième terme de 3.17 est évidemment égal à l'énergie du cristal seul dans l'état $|\varphi\rangle$, le troisième étant égal à l'énergie cinétique de la particule libre. Les deux premiers représentent clairement l'énergie potentielle de la particule à $\tau = 0$. La même interprétation est donc valable pour les termes de (3.16) qui donnent la part prise par le "nouveau phonon Ω_K" à chacune des différentes énergies.

L'on a vérifié que le système est bien conservatif. Il est aisé d'effectuer la moyenne thermique relative à la température T ducristal dans (3.16). $\langle E_K \rangle_T$ est alors donné par une expression identique $\langle \varphi | q_k^2 | \varphi \rangle$ et $\langle e_k \rangle$ étant remplacée respectivement par leurs moyennes thermiques $\langle q_k^2 \rangle_T$ et $\langle e_k \rangle_T$. La somme (3.16) s'effectue aussi de la même façon. L'on peut alors écrire que l'énergie potentielle moyenne de la particule est égale à $\frac{2U_o}{K_n}$ puisque nous sommes à $\tau = 0$, soit :

$$\frac{2\,U_o}{K_n} = \mu \sum_{\sigma\alpha} \|D\|^{\sigma\alpha}_{oo} \langle \varphi_p | r_o^\sigma \, r_o^\alpha | \varphi_p \rangle + \sum_{i\sigma}{}' \sum_{l\alpha}{}' \|V\|^{\sigma\alpha}_{il} \langle r_i^\sigma \, r_l^\alpha \rangle_T \qquad (3.18)$$

Cette relation permet de définir la position moyenne de la particule à l'entrée.

Supposons que le paquet d'onde $|\varphi_p\rangle$ soit égal au produit de trois paquets d'onde Gaussien linéaires $|\varphi_{px}\rangle |\varphi_{py}\rangle |\varphi_{pz}\rangle$ centrés sur la valeur k_o^σ et d'écart type Δ^σ. Plaçons-nous dans le système d'axes de la figure 8.

Soit v^σ les composantes de vitesse de la particule rapportée à la variable τ; ce sont des données du problème. L'on a :

$$\langle \varphi_p | \dot{r}_o^\sigma | \varphi_p \rangle = \frac{\hbar k_o^\sigma}{\mu (K_n M)^{1/2}} = v^\sigma$$

relations qui déterminent les valeurs de k_o^σ.

La position moyenne est donnée par $\langle \varphi_p | r_o^\sigma | \varphi_p \rangle = v^\sigma (\tau - \tau_o^\sigma)$

Au point A l'on a :

$$\langle \varphi_p | r_o^z | \varphi_p \rangle = 0 \quad \Rightarrow \tau = \tau_o^z$$

et les coordonnées de A (x y) fixent τ_o^x et τ_o^y en fonction de τ_o^z.
Les grandeurs $\langle \varphi_p | r_o^\sigma \; r_o^\alpha | \varphi_p \rangle$ ne contiennent plus que l'inconnue τ_o^z pour $\tau = 0$.
Par exemple pour $\sigma \neq \alpha$ elles s'écrivent :

$$v^\sigma \; v^\alpha \tau_o^\sigma \; \tau_o^\alpha$$

et pour $\sigma = \alpha$

$$\frac{1}{2} \left(\Delta_\sigma^{-2} + \Delta_\sigma^2 \left(\frac{\hbar \tau_o^\sigma}{\mu} \right)^2 (K_n M)^{-1} \right)$$

En les reportant dans (3.17) l'on détermine τ_o^z et $\langle \varphi_p | r_o^\sigma | \varphi_p \rangle, \tau = 0$

III.4 - Equations d'évolution :

Les expressions donnant l'évolution des opérateurs positions $R_i^{\sigma}(\tau)$ et vitesses $\dot{R}_i^{\sigma}(\tau)$ en fonction du temps réduit τ sont obtenues facilement en introduisant la relation (3.13) dans (3.12) puis le résultat dans (3.4). L'on obtient :

$$\left| R_i^{\sigma}(\tau) \right| = \left\| \dot{G}_{il}^{\sigma\alpha} \right\| \left| r_l^{\alpha} \right| + \left\| G_{il}^{\sigma\alpha} \right\| \left| \dot{r}_l^{\alpha} \right| \qquad \left| \dot{R}_i^{\sigma}(\tau) \right| = \frac{d}{d\tau} \left| R_i^{\sigma}(\tau) \right|$$

avec

$$\left\| G_{il}^{\sigma\alpha} \right\| = \left\| \gamma \right\| \left\| B \right\| \left\| \frac{\sin \Omega_K \tau}{\Omega_K} \right\| \widetilde{\left\| B \right\|} \left\| \gamma \right\|^{-1} \qquad (3.19)$$

$$\left\| \dot{G}_{il}^{\sigma\alpha} \right\| = \frac{d}{d\tau} \left\| G_{il}^{\sigma\alpha} \right\|$$

soit en développant :

$$R_i^{\sigma}(\tau) = \sum_{l\alpha} \left(\dot{G}_{il}^{\sigma\alpha} \, r_l^{\alpha} + G_{il}^{\sigma\alpha} \, \dot{r}_l^{\alpha} \right), \quad \dot{R}_i^{\sigma}(\tau) = \frac{d}{d\tau} R_i^{\sigma}(\tau) \qquad (3.20)$$

$$G_{il}^{\sigma\alpha} = \frac{1 - S\,\delta_{oi}}{1 - S\,\delta_{ol}} \sum_K B_{iK}^{\sigma} \, B_{lK}^{\alpha} \, \frac{\sin \Omega_K \tau}{\Omega_K}, \quad \dot{G}_{il}^{\sigma\alpha} = \frac{d}{d\tau} G_{il}^{\sigma\alpha} \qquad (3.21)$$

$1 - S = \mu^{-1/2}$

A $\tau = 0$ l'on vérifie immédiatement que $\left\| G_{il}^{\sigma\alpha} \right\| = 0$, $\left\| \dot{G}_{il}^{\sigma\alpha} \right\| = \left\| 1 \right\|$

donc $\left| R_i^{\sigma} \right| = \left| r_i^{\sigma} \right|$

Les fonctions G et leurs dérivées contiennent toutes les fréquences propres du cristal avec particule en interaction, leur amplitude et polarisation (coefficients B).

En formalisme classique $G_{il}^{\sigma\alpha}(\tau)$ donne le déplacement de l'atome i dans la direction σ pour les conditions initiales suivantes :

$$\forall \left\{ l'\alpha' \right\}, \; r_{l'}^{\alpha'} = \dot{r}_{l'}^{\alpha'} = 0 \quad \text{sauf} \quad \dot{r}_l^{\alpha} \quad \text{qui vaut 1}$$

Ceci revient à appliquer à l'atome l, d'un réseau au repos, une force $\delta(\tau)$ dans la direction α. $G_{il}^{\sigma\alpha}(\tau)$ est donc la fonction de Green du système d'équations différentielles définissant le mouvement.

En formalisme quantique $G_{il}^{\sigma\alpha}(\tau)$ est le propagateur qui à l'opérateur $\dot{r}_l^{\alpha}$ $(\tau = 0)$ fait correspondre l'opérateur R_i^{σ} à τ.

Ces fonctions fixent l'évolution dynamique du système cristal particule en interaction. Avant de poursuivre notre étude il est nécessaire d'étudier leurs propriétés.

CHAPITRE IV

ETUDE DES FONCTIONS DE GREEN DEPENDANTES DU TEMPS - COEFFICIENTS GENERATEURS - RELATION AVEC LES FONCTIONS DE GREEN INDEPENDANTES DU TEMPS

L'on se propose dans ce chapitre d'étudier le comportement des fonctions de Green définies précédemment, notamment leur comportement asymptotique lorsque $\tau \to \infty$. L'on se propose aussi de définir une méthode permettant de les calculer numériquement.

L'on verra dans les chapitres suivant que les expressions des fonctions de corrélation ainsi que celles donnant la distribution de vitesse des particules diffusées, contiennent les fonctions $G(\tau)$ leurs dérivées première et seconde et une primitive définie par :

$$\varphi_{jl}^{\beta\alpha} = \frac{1 - S\delta_{oj}}{1 - S\delta_{ol}} \sum_K B_{jK}^{\beta} B_{lK}^{\alpha} \frac{\cos(\Omega_K \tau)}{\Omega_K^2}$$

L'étude que l'on se propose de mener à bien sera donc étendue à l'ensemble de ces fonctions. L'on définira pour cela des coefficients générateurs relatifs à ces fonctions. L'on montrera ensuite qu'ils sont semblables aux coefficients d'un développement de Fourier des fonctions de Green $G(\Omega)$ indépendantes du temps.

Leur connaissance permettra donc le calcul numérique des premières et le calcul des parties réelle et imaginaire des secondes, soit la détermination de toute propriété liée au spectre de vibration du cristal avec particule en interaction. Dans ce cas la symétrie de translation n'est pas conservée en surface. Mais pour ne pas limiter la portée des résultats obtenues, l'on traitera aussi dans ce chapitre le cas d'une perturbation qui conserve cette symétrie en considérant une monocouche complète adsorbée sur la surface du cristal.

Enfin l'on décrira une méthode permettant le calcul numérique de ces coefficients. Elle sera appliquée, à titre d'illustration à la création d'une surface(001) dans un cristal cubique face centrée infini, perturbation conservant la symétrie de translation. Un exemple de calcul de ces coefficients concernant un atome adsorbé sur surface propre sera donné au chapitre VII (VII.3).

IV.1 - Coefficients générateurs des fonctions de Green dépendantes du temps

Les fonctions $\varphi(\tau)$, $G(\tau)$ et ses dérivées, sont définies à l'aide des lignes trigonométriques des variables $\Omega_K \tau$. En les développant en série de fonctions de Bessel de première espèce J, l'on sépare la variable τ de la fréquence Ω_K.

L'on a par exemple :

$$\cos(\Omega_K \tau) = \cos\left(\Omega_m \tau \frac{\Omega K}{\Omega_m}\right) = J_o(\Omega_m \tau) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Omega_m \tau)\, T_{2p}(z_K)$$

$z_K = \frac{\Omega_K}{\Omega_m}$, T_{2p} polynome de Tchebychieff d'ordre 2p.

Ce développement est valable pour des valeurs de Ω_K inférieures ou supérieures à Ω_m. La valeur de Ω_m peut être choisie de façon arbitraire, le choix étant toutefois dicté par la nature du problème étudié. En général l'on applique à un cristal défini une perturbation : l'on attribuera alors à Ω_m la valeur de la fréquence maximum du cristal non perturbé. En procédant ainsi l'on obtient :

$$\varphi^{6\alpha}_{j\ell}(\tau) = \frac{(1-S\delta_{oj})}{(1-S\delta_{o\ell})} \left[\left\| D^{-1} \right\|^{6\alpha}_{j\ell} J_o(\Omega_m \tau) + \frac{2}{\Omega^2_m} \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Omega_m \tau) \mathcal{A}^{6\alpha}_{j\ell\, 2p} \right] \quad (4.1)$$

$$\dot{G}^{6\alpha}_{j\ell}(\tau) = \frac{(1-S\delta_{oj})}{(1-S\delta_{o\ell})} \left[\delta_{j\ell}\, \delta_{6\alpha}\, J_o(\Omega_m \tau) + 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Omega_m \tau)\, \dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\, 2p} \right] \quad (4.2)$$

avec :

$$\mathcal{A}^{6\alpha}_{j\ell\, 2p} = \sum_K B^{6}_{jK} B^{\alpha}_{\ell K} \frac{T_{2p}(z_K)}{z^2_K} \quad (4.3)$$

$$\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\, 2p} = \sum_K B^{6}_{jK} B^{\alpha}_{lK} T_{2p}(z_K) \quad (4.4)$$

$\| D^{-1} \|^{6\alpha}_{jl}$ le terme de ligne $j6$ et colonne $l\alpha$ de l'inverse de la matrice $\| D \|$

$$G^{6\alpha}_{jl}(\tau) = \frac{(1 - S\delta_{oj})}{(1 - S\delta_{ol})} \frac{2}{\Omega_m} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p J_{2p+1}(\Omega_m \tau)\, a^{6\alpha}_{jl\,2p+1} \tag{4.5}$$

$$\ddot{G}^{6\alpha}_{jl}(\tau) = -\frac{(1 - S\delta_{oj})}{(1 - S\delta_{ol})} 2\Omega_m \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p J_{2p+1}(\Omega_m \tau)\, \ddot{a}^{6\alpha}_{jl\,2p+1} \tag{4.6}$$

avec :

$$a^{6\alpha}_{jl\,2p+1} = \sum_K B^{6}_{jK} B^{\alpha}_{lK} \frac{T_{2p+1}(z_K)}{z_K} \tag{4.7}$$

$$\ddot{a}^{6\alpha}_{jl\,2p+1} = \sum_K B^{6}_{jK} B^{\alpha}_{lK} z_K T_{2p+1}(z_K) \tag{4.8}$$

Les amplitudes, polarisation et fréquences de tous les modes de vibration du cristal sont contenues dans chaque ensemble de coefficients $\mathcal{A}$, a, ... Si leurs valeurs numériques sont connues il est aisée de calculer les valeurs numériques des fonctions $\mathcal{G}$, G,..., sous réserve que les séries correspondantes soient convergentes.

Pour cette raison ces coefficients sont appelés coefficients générateurs des fonctions de Green dépendantes du temps.

Dans chaque ensemble de coefficients générateur, les suites de nombres, tels que par exemple $\dot{a}^{6\alpha}_{jlo}$, $\dot{a}^{6\alpha}_{jl2}$ ... $\dot{a}^{6\alpha}_{jl\,2p}$ ..., ne sont pas nécessairement convergentes. Si l'ensemble des valeurs Ω_K (dénoté ci-dessous ensemble K) contient des valeurs supérieures à Ω_m, la suite $T_{2p}(z_K)$ diverge pour les valeurs correspondantes de z_K, et par conséquent les suites formées par les coefficients générateurs seront divergentes. Dans ce cas il est utile de procéder à une partition de K en deux sous ensembles disjoints K_N et K_L de telle façon que les coefficients définis sur K_N forment des suites convergentes. L'on notera alors par exemple :

$$(\dot{a}^{6\alpha}_{jl\,2p})_N = \sum_{K_N} B^{6}_{jK} B^{\alpha}_{lK} T_{2p}(z_K) \tag{4.9}$$

en réservant la notation $\dot{a}^{6\alpha}_{jl\,2p}$ lorsque la sommation est étendue à l'ensemble K.

Des relations de récurrence entre polynomes de Tchebychieff l'on tire aisément les relations entre coefficients générateurs. Elles sont de ce fait valables quel que soit l'ensemble de sommation (K ou K_N, ou K_L), que les suites de coefficients soient convergentes ou divergentes. On les écrit ci-dessous sur l'ensemble K_N afin de conserver la plus grande généralité :

$$2\,(a^{\sigma\alpha}_{jl\,2p+1})_N = (\mathcal{A}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p})_N + (\mathcal{A}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p+2})_N \qquad p \geqslant 0 \qquad (4.10a)$$

$$2\,(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p})_N = (a^{\sigma\alpha}_{jl\,2p+1})_N + (a^{\sigma\alpha}_{jl\,2p-1})_N \qquad p \geqslant 1 \qquad (4.10b)$$

$$2\,(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p+1})_N = (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p})_N + (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p+2})_N \qquad p \geqslant 0 \qquad (4.10c)$$

ou après une petite transformation :

$$(\mathcal{A}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p})_N = (-1)^p \left[\Omega_m^2 \| D^{-1} \|^{\sigma\alpha}_{jl} - \sum_{K_L} \frac{B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{lK}}{z_K^2} - 2 \sum_{n=0}^{p-1} (-1)^n (a^{\sigma\alpha}_{jl\,2n+1})_N \right] \qquad (4.11a)$$

$$(a^{\sigma\alpha}_{jl\,2p+1})_N = (-1)^p \left[\delta_{jl}\,\delta_{\sigma\alpha} - \sum_{K_L} B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{lK} + 2 \sum_{n=1}^{p} (-1)^n (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2n})_N \right] \qquad (4.11b)$$

$$(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p})_N = (-1)^p \left[\delta_{jl}\,\delta_{\sigma\alpha} - \sum_{K_L} B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{lK} - 2 \sum_{n=0}^{p-1} (-1)^n (\ddot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2n+1})_N \right] \qquad (4.11c)$$

Les relations (4.10) et (4.11) montrent immédiatement qu'il est suffisant d'étudier les propriétés et calculer les valeurs des coefficients d'une des suites. Par la suite nous étudierons les coefficients $\dot{a}$ définis par la relation (4.4) .

Toutefois avant de poursuivre cette étude il est utile d'examiner en détail la forme que prennent les coefficients $\dot{a}$ lorsque la perturbation conserve la symétrie de translation. Comme précédemment considérons un réseau homogène composé de N^3 atomes et une perturbation qui consiste en la création d'une surface ou en l'adsorption d'une monocouche sur cette surface. Dans ces conditions les coefficients B s'écrivent :

$$B^{\sigma}_{jK} = \frac{1}{N}\, b^{\sigma}_n(\vec{q}_{K//}) \exp i\, \vec{q}_{K//} \cdot \vec{r}_{j//} \qquad (4.12)$$

La notation // indique que l'on prend la composante parallèle à la surface du vecteur indicé ; l'indice n repère la position de l'atome j sur un axe perpendiculaire à la surface. La matrice IIbII est bien entendu unitaire.

L'on a alors :

$$\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\ 2p} = \frac{1}{N^2} \sum_{q_{K_{//}}} \dot{a}^{6\alpha}_{nm\ 2p} \exp i \vec{q}_{K_{//}} \cdot (\vec{r}_{j_{//}} - \vec{r}_{\ell_{//}}) \qquad (4.13)$$

avec

$$\dot{a}^{6\alpha}_{n\,m\ 2p} (\vec{q}_{K_{//}}) = \sum_{K\ (\vec{q}_{K_{//}} = Cte)} b^{6}_{n\,K} (b^{\alpha}_{mK})^{*} T_{2p} (z_K) \qquad (4.14)$$

$\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\ 2p}$ étant réel, $\dot{a}^{6\alpha}_{nm\ 2p}$ sera réel ou imaginaire pur selon que sa valeur sera paire ou impaire par rapport à la variable $\vec{q}_{K_{//}}$.

En introduisant l'expression (4.13) dans (4.2) l'on définit une fonction de Green dépendante du temps pour un $\vec{q}_{K_{//}}$ donné $\dot{G}^{6\alpha}_{nm} (\tau, \vec{q}_{K_{//}})$. Son expression est de la forme (4.2) dans laquelle $\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\ 2p}$ est remplacé par $\dot{a}^{6\alpha}_{nm\ 2p}$. L'on a alors :

$$\dot{G}^{6\alpha}_{j\ell} (\tau) = \frac{1 - S\delta_{oj}}{1 - S\delta_{ol}} \frac{1}{N^2} \sum_{q_{K_{//}}} \dot{G}^{6\alpha}_{n\,m} (\tau, \vec{q}_{K_{//}}) \exp i \vec{q}_{K_{//}} (\vec{r}_{j_{//}} - \vec{r}_{\ell_{//}}) \qquad (4.15)$$

De la même façon les coefficients du type $\mathcal{A}$, a, $\ddot{a}$, et les fonctions $\mathcal{G}(\tau)$, $G(\tau)$, $\ddot{G}(\tau)$ peuvent être définies pour un $\vec{q}_{K_{//}}$ donné. Les relations (4.10) et (4.11) sont valables pour les ensembles de coefficients définis à $\vec{q}_{K_{//}}$ fixé.

Ils permettent la détermination des propriétés du cristal perturbé pour un point de la zone de Brillouin de la surface.

IV.2 - Relation entre coefficients générateurs à et fonction de Green indépendante du temps G (Ω) :

L'analyse qui suit pouvant être faite de la même façon avec les coefficients $\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\ 2p}$ ou $\dot{a}^{6\alpha}_{nm\ 2p}$ nous adoptons une notation générale représentant l'un ou l'autre des cas, soit $\dot{a}^{\Delta}_{j\,2p}$.

Pour une valeur donnée de l'indice p les nombres $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ peuvent être considérés comme les termes d'une matrice carrée hermétique ($\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\,2p} = \dot{a}^{\alpha 6}_{\ell j\,2p}$, $\dot{a}^{6\alpha}_{nm\,2p} = (\dot{a}^{\alpha 6}_{mn\,2p})^{*}$), soit :

$$\left\| \dot{a}^{\Delta}_{J\,2p} \right\| = \| B \| \left\| \grave{T}_{2p}(z_K) \right\| \| B \|^{+}$$

$\left\| \grave{T}_{2p}(z_{K_1}) \right\|$ est une matrice diagonale et $\| B \|^{+}$ l'hermitique conjuguée de $\| B \|$.

Afin d'éviter les difficultés qui peuvent apparaître lorsque la suite $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ est divergente, possibilité qui a été mentionnée dans le paragraphe précédent, la sommation définissant $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ est restreinte à l'ensemble K_N. Le nombre de modes ainsi exclus est fini, même si N est très grand (∞), puisque nous nous intéressons au cas d'une couche adsorbée ($\dot{a}^{6\alpha}_{nm\,2p}$) ou au cas d'un atome en interaction ($\dot{a}^{6\alpha}_{j\ell\,2p}$). Ainsi :

$$\left\| (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_N \right\| = \| B \| \begin{Vmatrix} 0 & & & \\ & \ddots & & \\ & & T_{2p} & \\ & & & \ddots \\ & & & & T_{2p} \end{Vmatrix} \| B \|^{+}$$

le nombre de zéro dans la matrice diagonale T_{2p} étant fini.

En tenant compte des relations :

$$T_{2p}\, T_{2u} = \frac{1}{2} \left[T_{2p+2u} + T_{2p-2u} \right] \qquad p \geqslant u$$

$$\| B \| \| B \|^{+} = \| 1 \|$$

l'on obtient sans difficulté la relation de récurrence entre matrices :

$$2 \| (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_N \| \| (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2u})_N \| = \| (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p+2u})_N \| + \| (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p-2u})_N \| \qquad p \geqslant u \tag{4.16}$$

L'on pose alors :

$$(g^{\Delta}_{J}(\rho))_N = \sum_{p=0}^{\infty} \rho^p (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_N \quad , \rho = \lambda e^{i\theta} \tag{4.17}$$

l'on multiplie chaque membre de (4.16) dans laquelle l'on égale u à 1, par ρ^p, et l'on additionne chaque relation membre à membre, p variant de 1 à ∞. Sous réserve que

$|\rho| < r$ ou r est le rayon de convergence de (4.17), ce qui implique que $\forall J$ et $\Delta, |\rho^p|\ \dot{a}^{\Delta}_{J\,2p} \to 0$ si $p \to \infty$, l'on obtient après quelques calculs la relation suivante entre matrices :

$$\| (g^{\Delta}_{J}(\rho))_{N} \| = \frac{1}{2} \| (\dot{a}^{\Delta}_{J0})_{N} \| \left[\| 1 \| + (\rho^{-1} - \rho) \left((\frac{1}{\rho} + \rho) \| 1 \| - 2 \| (\dot{a}^{\Delta}_{J2})_{N} \| \right)^{-1} \right] \quad (4.18)$$

$$\| (\dot{a}^{\Delta}_{J2})_{N} \| = 2 \| B \| \left\| \begin{matrix} 0 & & \\ & \ddots & 0 \\ & & Z^2_K \end{matrix} \right\| \| B \|^{+} - \| 1 \|$$

le terme général de la matrice g s'écrit :

$$(g^{\Delta}_{J}(\rho))_{N} = \frac{1}{2} \sum_{K_N} B_{jK} B^{\alpha}_{lK} \text{ ou } b^{\sigma}_{nK} (b^{\alpha}_{mK})^{*} + \frac{\Omega^2_m}{8} (\rho^{-1} - \rho) \sum_{K_N} \frac{B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{lK} \text{ ou } b^{\sigma}_{nK} (b^{\alpha}_{mK})^{*}}{\Omega^2 - \Omega^2_K} \quad (4.19a)$$

$$\Omega^2 = \frac{\Omega^2_m}{4} (\rho^{-1} + \rho + 2) \quad (4.19b)$$

Le second terme du membre de droite de (4.19a) est l'élément de matrice de la matrice de Green $\| G^{\Delta}_{J}(\Omega) \|$ pour l'ensemble de sommation K_N.

Si les conditions de convergence sont satisfaites sur l'ensemble K, la sommation peut être étendue à cet ensemble dans (4.16) et (4.17). La même opération fournit en tenant compte du fait que :

$$\| \dot{a}^{\Delta}_{J0} \| = \| 1 \| \ , \ \| \dot{a}^{\Delta}_{J2} \| = \frac{2}{\Omega^2_m} \| D \| - \| 1 \|$$

$$\| g^{\Delta}_{J}(\rho) \| = \frac{1}{2} \left[\| 1 \| + \frac{\Omega^2_m}{4} (\rho^{-1} - \rho) \| G^{\Delta}_{J}(\Omega) \| \right] \quad (4.20)$$

avec

$$\| G^{\Delta}_{J}(\Omega) \| = \left[\Omega^2 \| 1 \| - \| D \| \right]^{-1}$$

L'équation (4.19a) est alors valable en étendant la sommation à l'ensemble K.

L'on voit donc que les coefficients générateurs $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ permettent d'étendre la définition des éléments de matrice $G^{\Delta}_{J}(\Omega)$ à tout le plan complexe Ω, à l'intérieur du rayon de convergence. Ils sont les coefficients du développement de Fourier de ces fonctions par l'intermédiaire de la transformation $\rho \to \Omega^2$.

Les singularités de $G^{\Delta}_{J}(\Omega)$ donnent les fréquences des modes localisés introduits par la perturbation. Comme les valeurs Ω_K^2 sont réelles elles ne peuvent apparaître que pour Ω^2 réel, c'est à dire pour :

- (i) $\rho = \lambda$ nombre réel ce qui implique $\Omega^2 \geqslant \Omega^2_m$. A chaque fréquence donnant une singularité correspond deux valeurs de λ (équation 4.19b) telles que leur produit est égal à 1.

Comme :

$$T_{2p}(z) = T_p(2z^2 - 1)$$

l'on a :

$$T_{2p}(z) = T_p\left(\frac{1}{2}(\lambda + \lambda^{-1})\right) = \frac{1}{2}(\lambda^p + \lambda^{-p})$$

et la contribution de ce mode au coefficient $\dot{a}^{\Delta}_{J}$ est égale à :

$$B^{\sigma}_{jL}\, B^{\alpha}_{\ell L} \text{ ou } b^{\sigma}_{nL}\,(b^{\alpha}_{mL})^{*} \times \frac{1}{2}(\lambda^p + \lambda^{-p}) \qquad (4.21)$$

Les suites de coefficients $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ sont donc divergentes et le mode appartient à l'ensemble K_L. Si donc ce mode existe le rayonde convergence de (4.17) dans laquelle la sommation est étendue à K est égal à la plus petite valeur λ_{L_1} prise par λ et donc est inférieur à 1.

- (ii) $\rho = e^{i\theta}$ qui implique $\Omega = \Omega_m \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$, $0 \leqslant \Omega \leqslant \Omega_m$

Les singularités peuvent apparaître pour des valeurs de θ (notée θ_R) bien définies et le rayon de convergence de (4.17) est au moins égal à 1.

Pour tout mode de fréquence inférieure à Ω_m

$$T_{2p}(z_K) = T_{2p}\left(\cos\left(\frac{\theta_K}{2}\right)\right) = \cos(p\,\theta_K)$$

et sa contribution à $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ est égale à :

$$B^{\sigma}_{jK}\, B^{\alpha}_{\ell K} \quad \text{ou} \quad b^{\sigma}_{nK}\,(b^{\alpha}_{m}K) \quad \times \cos(p\,\theta_K) \tag{4.22}$$

Il appartient à l'ensemble K_N.

IV.3 - Perturbation qui conserve la symétrie de translation :

Dans ce cas il est intéressant d'étudier les coefficients générateurs et les fonctions de Green pour une valeur donnée de la composante parallèle à la surface du vecteur d'onde $\vec{q}_{K//}$ afin d'obtenir des informations détaillées, puis de sommer sur toutes les composantes $\vec{q}_{K//}$. Rappelons que l'on considère une perturbation qui consiste en la création d'une surface ou en l'adsorption d'une monocouche.

IV.3.1 - Etude à $\vec{q}_{K//} = C^{te}$, valeur fixée :

En supposant N grand (∞) il existe une bande de fréquence telle que toutes les fréquences sont inférieures à Ω_m et, éventuellement, des modes localisés en surface en nombre fini de fréquence telle que :

$$\Omega = \Omega_L > \Omega_m \quad \text{ou (et)} \quad \Omega = \Omega_R < \Omega_m$$

Elles sont données par les singularités de $G(\Omega)$; leurs positions dans le plan complexe ρ sont indiquées sur la figure 10.

IV.3.1.1 - Supposons que ces deux types de modes localisés existent. Les résultats de la section III indiquent que les suites de coefficients $\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p}$ sont divergentes et la relation (4.19a) (avec sommation sur K) n'est valable que pour $|\rho| < \lambda_{L_1}$, λ_{L_1} étant la plus petite valeur de l'ensemble λ_L.

Dans ces conditions en prenant la limite $\theta \to 0$ l'on obtient :

$$\sum_{p=0}^{\infty} \lambda^p \left| \dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p} \right| = \frac{1}{2}\,\delta_{nm}\,\delta_{\sigma\alpha} + \frac{\Omega m^2}{8}\,(\lambda^{-1} - \lambda)\,\mathcal{R}\left(\left[G^{\sigma\alpha}_{nm}(\Omega, \vec{q}_{K//})\right]\right) \tag{4.23}$$

l à l est le module de à (réel ou imaginaire pur) et $\mathcal{R}$ indique que l'on prend la partie réelle de,

$$\left[G^{\sigma\alpha}_{nm}(\Omega, \vec{q}_{K//})\right] = \sum_K \frac{\left|b^{\sigma}_{nK}(b^{\alpha}_{mK})^*\right|}{\Omega^2 - \Omega^2_K} \qquad (4.24)$$

Afin d'obtenir plus d'information il est nécessaire d'étudier les coefficients $(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_N$ définis précédemment (IV.1) en excluant de la sommation l'ensemble K_L. Dans ce but le sous ensemble K_N est lui-même divisé en deux sous ensemble disjoints K_R et K_{N-R} contenant respectivement les modes Ω_R et les modes normaux du système étudié, si bien que :

$$(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_N = (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_{N-R} + (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_R$$

avec

$$(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_{N-R} = \sum_{K_N - K_R,\ \vec{q}_{K//} = C^{te}} b^{\sigma}_{nK}(b^{\alpha}_{mK})^* \cos(p\,\theta_K)$$

La matrice $\| b \|$ étant unitaire, et le nombre de modes Ω_L ou Ω_R étant fini, les coefficients b^{σ}_{nK} appartenant à l'ensemble $K_N - K_R$ ont une valeur limite égale à zéro lorsque N tend vers l'infini. En utilisant le résultat de l'annexe II l'on voit que :

$$\text{limite}_{p\to\infty} (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_{N-R} = 0 \qquad \text{si N est infini}$$

Au contraire, comme les coefficients b^{σ}_{nR} décroissent exponentiellement avec la distance à la surface, leurs valeurs ne tendent pas vers zéro lorsque N devient infini et, quelle que soient les valeurs de N et p l'on a :

$$(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_R = \sum_{K_R, \vec{q}_{K//} = C^{te}} b^{\sigma}_{nR}(b^{\alpha}_{mR})^* \cos(p\,\theta_R)$$

Par conséquent la sommation dans (4.19a) est limitée à l'ensemble $K_N - K_R$ et l'on détermine la limite $\rho = 1$ par valeur inférieure. Ceci donne :

$$\sum_{p=0}^{\infty} \cos(p\theta) \left| (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{n\,m\,2p})_{N-R} \right| = \frac{1}{2} \sum_{K_N - K_R,\ \vec{q}_{K_{//}} = Cte} \left| b^{\sigma}_{n\,K} (b^{\alpha}_{m\,K})^{*} \right|$$

$$+ \frac{\Omega^2_m}{4} \sin\theta\ \mathfrak{J}\left(\left[(G^{-}(\Omega, \vec{q}_{K_{//}}))_{N-R} \right] \right) \qquad (4.25)$$

$\mathfrak{J}$ partie imaginaire de $\left[G_{N-R}\right]$ définie de façon identique à (4.24), avec :

$$\mathfrak{J}\left(\left[(G^{-}(\Omega, \vec{q}_{K_{//}}))_{N-R} \right] \right) = -\mathfrak{J}\left(\left[(G^{+}(\Omega, \vec{q}_{K_{//}}))_{N-R} \right] \right) = \pi \sum_{K_N - K_R,\ \vec{q}_{K_{//}} = Cte} \left| (b^{\sigma}_{n\,K} (b^{\alpha}_{m\,K})^{*} \right| \delta(\Omega^2 - \Omega^2_K) \qquad (4.26)$$

et :

$$\sum_{p=1}^{\infty} \sin(p\theta) \left| (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{n\,m\,2p})_{N-R} \right| = -\frac{\Omega^2 m}{4} \sin\theta\ \mathfrak{R}\left(\left[(G(\Omega, \vec{q}_{K_{//}}))_{N-R} \right] \right) \qquad (4.27)$$

$$0 \leq \theta \leq \pi \qquad \Omega = \Omega_m \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

IV.3.1.2 - L'ensemble K étant décomposé en trois sous-ensemble, $\dot{G}^{\sigma\alpha}_{n\,m}(\tau, \vec{q}_{K_{//}})$ peut s'écrire :

$$\dot{G}^{\sigma\alpha}_{n\,m}(\tau, \vec{q}_{K_{//}}) = \left[\sum_{K_N - K_R,\ \vec{q}_{K_{//}} = Cte} (b^{\sigma}_{n\,K} (b^{\alpha}_{m\,K})^{*} \cos(\Omega_K \tau) + \sum_{K_L \cup K_R\ \vec{q}_{K_{//}} = Cte} b^{\sigma}_{n\,K} (b^{\alpha}_{m\,K})^{*} \cos(\Omega_K \tau) \right] \qquad (4.28)$$

Selon la proposition établie en annexe II la première somme tend vers zéro lorsque $\tau \to \infty$ $(N \to \infty)$; la seconde ne remplissant pas les conditions requises ne tend pas vers zéro et le comportement asymptotique de $\dot{G}$ est donné par :

$$\dot{G}^{\sigma\alpha}_{n\,m}(\tau, \vec{q}_{K_{//}}) = \sum_{K_L \cup K_R,\ \vec{q}_{K_{//}} = Cte} b^{\sigma}_{n\,K} (b^{\alpha}_{m\,K})^{*} \cos(\Omega_K \tau) \qquad (N \to \infty)$$
$$\tau \to \infty$$

Etant donné ce résultat il est inutile de développer les cosinus en série de fonctions de Bessel relatifs aux sous ensembles K_L et K_R, les suites de coefficients à étant d'ailleurs divergentes ou ayant un comportement oscillatoire.

L'on effectue donc ce développement dans l'ensemble $K_N - K_R$ et $\dot{G}$ s'écrit :

$$\dot{G}^{\sigma\alpha}_{nm}(\tau, \vec{q}_K) = \sum_{K_L \cup K_R} b^{\sigma}_{nK} (b^{\alpha}_{mK})^* \cos(\Omega_K \tau) + J_o(\Omega_m \tau) \sum_{K_N - K_R} b^{\sigma}_{nK} (b^{\alpha}_{mK})^*$$

$$+ 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Omega_m \tau) (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p})_{N-R}$$

toutes les sommes étant à $\vec{q}_{K_{//}} = C^{te}$.

IV.3.2 - Sommation sur tous $\vec{q}_{K_{//}}$: en sommant ainsi sur tous $\vec{q}_{K_{//}}$ dans la zone de Brillouin de surface en introduisant bien entendu le facteur $\frac{1}{N^2} \exp i\vec{q}_{K_{//}} \cdot (\vec{r}_{j//} - \vec{r}_{l//})$ (équations 4.13 et 4.15) l'on retrouve les quantités indicées $N^{\sigma\alpha}_{jl}$

En portant 4.28 dans 4.15 l'on a :

$$\dot{G}^{\sigma\alpha}_{jl}(\tau) = \frac{(1 - S\delta_{oi})}{(1 - S\delta_{ol})} \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{q}_{K_{//}}} \exp(i\vec{q}_{K_{//}} \cdot (\vec{r}_{j//} - \vec{r}_{l//})) b^{\sigma}_{nK}(\vec{q}_{K_{//}}) (b^{\alpha}_{mK}(\vec{q}_{K_{//}}))^* \cos(\Omega_K \tau)$$

$1 - S = \mu^{-1/2}$, μ rapport de la masse d'un atome adsorbé à la masse d'un atome du cristal

Chaque terme de cette somme tend vers zéro si N tend vers l'infini, même si les coefficients b restent finis, à cause du facteur N^{-2}. A nouveau le résultat de l'annexe II s'applique et les fonctions $\dot{G}(\tau)$ tendent vers zéro lorsque τ tend vers l'infini si N est infini. Le comportement oscillatoire des fonctions $\dot{G}(\tau, \vec{q}_{K_{//}})$ en présence de modes localisés disparaît lorsque la sommation dans la zone de Brillouin est effectuée.

Toutefois l'on ne peut rien dire en ce qui concerne le comportement des coefficients générateurs $\dot{a}^{\sigma\alpha}_{jl\,2p}$ lorsque $p \to \infty$ si les suites $\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p}$ sont divergentes soit si l'ensemble K comporte des fréquences supérieures à Ω_m.

De façon à pouvoir calculer les valeurs numériques de $\dot{G}^{\sigma\alpha}_{jl}(\tau)$ aisément il est utile de déterminer un ensemble de coefficients $\dot{a}$ définit sur K, les suites qu'ils forment étant convergente vers zéro lorsque $p \to \infty$. Dans ce but l'on assigne à Ω_m une nouvelle valeur, supérieure ou égale à la fréquence maximum Ω_M du cristal perturbé. La détermination de cette quantité ne présente pas de difficultés comme on le verra dans les paragraphes suivants.

Avec cette nouvelle valeur Ω_M, tous les Ω_K sont inférieurs à Ω_M et l'on a :

$$\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\ 2p} = \sum_K B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{\ell K} \cos(p\,\theta_K)$$

A nouveau la proposition établie en annexe II s'applique et ces coefficients tendent vers zéro lorsque $p \to \infty$.

Avec ces nouveaux coefficients il est facile de montrer que l'on a :

$$\dot{G}^{\sigma\alpha}_{j\ell}(\tau) = \frac{(1 - S\delta_{oj})}{(1 - S\delta_{o1})} \left[\delta_{j\ell}\,\delta_{\sigma\alpha}\, J_o(\Omega_M \tau) + 2 \sum_1^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Omega_M \tau)\, \dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\ 2p} \right] \qquad (4.29)$$

$$\sum_0^{\infty} \cos(p\,\theta)\, \dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\ 2p} = \frac{1}{2}\,\delta_{j\ell}\,\delta_{\sigma\alpha} + \frac{\Omega^2 - \Omega_M^2}{4} \sin\theta\, \mathcal{J}\,(G^{-\sigma\alpha}_{j\ell}(\Omega)) \qquad (4.30)$$

$$\mathcal{J}\,(G^{-\sigma\alpha}_{j\ell}(\Omega)) = \pi \sum_K B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{\ell K}\, \delta(\Omega^2 - \Omega_K^2) \qquad (4.31)$$

$$\sum_1^{\infty} \sin(p\,\theta)\, \dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\ 2p} = -\frac{\Omega_M^2}{4} \sin\theta\ \mathcal{R}\,(G^{\sigma\alpha}_{j\ell}(\Omega)) \qquad (4.32)$$

IV.4 - Perturbation qui ne conserve pas la symétrie de translation :

C'est par exemple le cas lorsque un nombre fini d'atomes sont adsorbés à la surface d'un cristal semi-infini ou implantés dans un cristal infini. Nous nous intéressons plus spécialement au cas d'une impureté unique.

Des modes localisés peuvent apparaître, leur fréquence étant supérieure (Ω_L) ou inférieure (Ω_R) à Ω_m. Ce dernier cas correspond à des modes situés dans une fenêtre continue pour tous $\vec{q}_{K_{//}}$ ou $\vec{q}_K$ dans la bande de fréquence du cristal, si elle existe. Comme les coefficients $B_{L(R)}$ doivent décroître exponentiellement avec la distance à l'impureté ils ne tendent pas vers zéro si N devient infini. Les coefficients à seront donnés par :

$$\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\ 2p} = \sum_{K_L} \frac{1}{2} B^{\sigma}_{jL} B^{\alpha}_{\ell L} (\lambda_L^{-p} + \lambda_L^{p}) + \sum_R B^{\sigma}_{jR} B^{\alpha}_{\ell R} \cos(p\,\theta_R) + (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\ 2p})_{N-R}$$

et les suites qu'ils forment seront divergentes ou ne convergeront pas vers zéro. Les arguments et calculs développés dans la section précédente sont similaires et l'on obtient :

$$\text{- limit } (\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\,2p})_{N-R} = 0$$
$$p \to \infty$$

$$-\dot{G}^{\sigma\alpha}_{j\ell}(\tau) = \frac{(1 - S\delta_{\sigma j})}{(1 - S\delta_{\sigma\ell})}\left[\sum_{K_L \cup K_R} B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{\ell K} \cos(\Omega_K \tau) + J_0(\Omega_m \tau) \times \right.$$

$$\left. \sum_{K_N - K_R} B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{\ell K} + 2\sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p J_{2p}(\Omega_m \tau)(\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\,2p})_{N-R}\right]$$

et la limite $\tau \to \infty$ est donnée par le premier terme.

$$-\sum_{0}^{\infty} \lambda^p \dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\,2p} = \frac{1}{2}\delta_{j\ell}\delta_{\sigma\alpha} + \frac{\Omega^2_m}{8}(\lambda^{-1} - \lambda)\,\mathcal{R}(G^{\sigma\alpha}_{j\ell}(\Omega)),\ \lambda < \lambda_{L_1}$$

- les relations (4.30), (4.31) et (4.32) sont valables en limitant les sommations à l'ensemble $K_N - K_R$.

IV.5 -Détermination des propriétés du cristal relatives aux modes de vibrations

Comme nous l'avons vu les coefficients $\dot{a}$ permettent de calculer les fonctions $\dot{G}(\tau)$ et $G(\Omega)$ et contiennent dans leur définition toutes les grandeurs concernant les propriétés des modes de vibration du cristal perturbé. Il est intéressant d'indiquer maintenant comment ces propriétés peuvent être extraites. L'on suppose donc que les valeurs $\dot{a}$ son connues.

La procédure proposée ci-dessous étant valable pour les deux types de perturbation envisagés auparavant l'on adoptera la notation du paragraphe II soit $\dot{a}^{\Delta}_{J2p}$, remplaçant indifféremment $\dot{a}^{\sigma\alpha}_{nm\,2p}$ ou $\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\,2p}$.

IV.5.1 - Détermination des fréquences et amplitude des modes localisés

L'expression générale de $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$ est donnée par :

$$\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p} = \frac{1}{2} \sum_{K_L} (A^{\Delta}_{J})_{L} (\lambda_L^{-p} + \lambda_L^{p}) + \sum_{K_R} (A^{\Delta}_{J})_{R} \cos (p\,\theta_R) + (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_{N-R} \qquad (4.33)$$

dans laquelle l'on a posé :

$$(A^{\Delta}_{J})_{L\,(R)} = (B^{\sigma}_{j\,K}\ B^{\alpha}_{\ell K})_{L(R)} \quad \text{ou} \quad (b^{\sigma}_{n\,K}\,(b^{\alpha}_{m\,K})^{*})_{L(R)}$$

Pour une valeur élevée de l'indice p, soit pour $p = q$, $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2q}$ est pratiquement égal à $\frac{1}{2} (A^{\Delta}_{J})_{L_1} \lambda_{L_1}^{-q}$, λ_{L_1} étant la plus petite valeur de l'ensemble fini λ_L. Par conséquent le rapport :

$$\frac{\dot{a}^{\Delta}_{J\,2q}}{\dot{a}^{\Delta}_{J\,2q+2}}$$

est pratiquement constant lorsque q varie et égal à λ_{L_1}.

Ω_{L_1} est alors donné par la relation :

$$\Omega^2_{L} = \frac{\Omega^2_m}{4} (\lambda_L^{-1} + \lambda_L + 2)$$

La quantité $2\,\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}\,(\lambda_{L_1})^{q}$ est aussi constante lorsque q varie et pratiquement égale à $(A^{\Delta}_{J})_{L_1}$. Si $j = \ell$ ou $n = m$ et $\sigma = \alpha$, sa racine carrée donne l'amplitude, sur l'atome j ou un atome appartenant au plan n, relative au mode Ω_{L_1} pour la polarisation σ. Remarquons que la valeur Ω_{L_1} calculée doit être indépendante des indices J et Δ .

La contribution du mode Ω_{L_1} est alors connue et soustraite de $\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}$. Le procédé exposé ci-dessus est appliqué à nouveau afin d'obtenir λ_{L_2}, Ω_{L_2}, $(A^{\Delta}_{J})_{L_2}$ et répété jusqu'à ce que l'on obtienne des suites à non divergentes qui sont alors égales aux suites $(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_N$ somme des deux derniers termes de (4.33).

La suite $(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_N$ étant déterminé ainsi l'on calcule la fonction de θ :

$$\sum_{0}^{P} \cos (p\,\theta)\ (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_{N}$$

Elle possède des maxima bien définis pour $\theta = \theta_R$ pourvu que P soit suffisant élevé, leur amplitude étant de l'ordre de $P(A^{\Delta}_{J})_R$. Ainsi les valeurs θ_R et Ω_R sont déterminées. Comme $(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_{N-R}$ tend vers zéro lorsque p tend vers l'infini, l'on a pour une valeur élevée de l'indice p :

$$(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_N = \sum_{K_R} (A^{\Delta}_{J})_R \cos(p\,\theta_R)$$

Les quantités $(A^{\Delta}_{J})_R$ peuvent alors être calculées. Les valeurs numériques des coefficients $(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_{N-R}$ sont alors calculées ; elles contiennent les propriétés du cristal perturbé relatives aux modes normaux.

Si la perturbation conserve la symétrie de translation le calcul précédant doit être répété pour différentes valeurs de $\vec{q}_{K_{//}}$ de façon à déterminer les relations de dispersion. De cette façon Ω_M et les suites convergentes de coefficients $\dot{a}^{\sigma\alpha}_{j\ell\,2p}$ peuvent être déterminées.

IV.5.2 - "Amplitude" des modes normaux pour une fréquence donnée

Transformée de Fourier de $(G(\tau))_{N-R}$:

En combinant les expressions (4.25) et (4.26) ou (4.30) et (4.31) avec sommation limitée à $K_N - K_R$, l'on obtient :

$$\frac{2}{\pi \Omega_m \sin(\frac{\theta}{2})} \left[(\dot{a}^{\Delta}_{J\,0})_{N-R} + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \cos(p\,\theta)\,(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_{N-R} \right]$$

$$= 2\Omega \sum_{K_N - K_R} (A^{\Delta}_{J\,K})_{N-R}\, \delta(\Omega^2 - \Omega_K^2) = (A^{\Delta}_{J}(\Omega)) \qquad (4.34)$$

avec $(\dot{a}^{\Delta}_{J\,0})_{N-R} = \delta_{j\ell}\,\delta_{\sigma\alpha}$ ou $\delta_{n\,m}\,\delta_{\sigma\alpha} - \sum_{K_L} (A^{\Delta}_{J})_L - \sum_{R} (A^{\Delta}_{J})_R$

$\Omega = \Omega_m \cos\frac{\theta}{2}$, $(A^{\Delta}_{J\,K})_{N-R} = (B^{\sigma}_{j\,K}\, B^{\alpha}_{\ell\,K})_{N-R}$ ou $(b^{\sigma}_{n\,K}\,(b^{\alpha}_{m\,K})^{*})_{N-R}$

Prenant $j = \ell$ ou $n = m$ et $\zeta = \alpha$, $A_j^{\Delta}(\Omega)$ est égal à la somme du carré des amplitudes sur l'atome j, ou sur un atome du plan n à $\vec{q}_{K_{//}}$ donné, de tous les modes normaux de fréquence égale à Ω.

Ce résultat et son interprétation permettent d'écrire $(\dot{G}_j^{\Delta}(\tau))_{N-R}$ sous la forme :

$$(\dot{G}_j^{\Delta}(\tau))_{N-R} = \left(\frac{1 - S\delta_{oj}}{1 - S\delta_{ol}}\right) \text{ ou } 1 \times \sum_{K_N - K_R} (A_{j\,K}^{\Delta})_{N-R} \cos(\Omega_K \tau)$$

$$= \left(\frac{1 - S\delta_{oj}}{1 - S\delta_{ol}}\right) \text{ ou } 1 \times \sum_{\Omega \in K_N - K_R} \cos(\Omega\tau) \left(\sum_{K \equiv \Omega} (A_{j\,K}^{\Delta})\right) =$$

$$= \left(\frac{1 - S_{oj}}{1 - S_{ol}}\right) \text{ ou } 1 \times \sum_{\Omega \in K_N - K_R} \cos(\Omega\tau)\ A_j^{\Delta}(\Omega)$$

qui montre clairement que la transformée de Fourier de cette fonction est liée de façon simple à cette amplitude. En utilisant son développement en série de fonctions de Bessel cette transformée est aisément calculée. L'on obtient :

$$\overline{(\dot{G}_j^{\Delta}(\tau))}_{N-R} = \left(\frac{1 - S\delta_{oj}}{1 - S\delta_{ol}}\right) \text{ ou } 1 \times 2\Omega\, \mathcal{J}\left((G^{-\Delta}_{\cdot j}(\Omega))_{N-R}\right)$$

$$= \text{"} \quad \text{"} \quad \text{"} \times \pi\ A_j^{\Delta}(\Omega), \qquad 0 < \Omega < \Omega_m$$

IV.5.3 - Spectre de fréquence : la densité en fréquence est donnée par l'expression bien connue

$$\rho(\Omega) = \frac{1}{3P^3} \frac{2\Omega}{\pi}\ \mathcal{J}\ (\text{Trace } G^{-}(\Omega))$$

$3P^3$ étant le nombre de termes inclus dans le calcul de la trace. Comme ci-dessus en utilisant l'expression de $\mathcal{J}(\bar{G}^{-}(\Omega))$ l'on a :

$$\rho(\Omega) = \frac{2}{\pi \Omega_m \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)} \left[1 - \frac{n}{3P^3} + \frac{2}{3P^3} \sum_{p=1}^{\infty} \cos(p\theta)\ (\text{Trace } (\dot{a}_{j\,2p}^{\Delta})_{N-R})\right]$$

n étant le nombre fini de mode dans les ensembles K_L et K_R.

Cette expression donne donc la densité de fréquence des modes normaux pourvu que le nombre de termes calculés pour chaque valeur de l'indice p ($3P^3$) soit suffisamment grand. Les fréquences qui appartiennent aux ensembles K_L et K_R sont représentées par des fonctions δ .

IV.5.4 - Fonctions de corrélation : nous donnerons les expressions des fonctions de corrélation des déplacements. Des expressions similaires et des conclusions semblables seraient obtenues avec d'autres types de fonctions.

En supposant le cristal perturbé en équilibre thermique :

$C_J^{\Delta} = \langle R_j^{\sigma}(\tau)\ R_\ell^{\alpha}(\tau+\tau')\rangle_T$ ou $\langle R_n^{\sigma}(\tau)\, R_m^{\alpha}(\tau+\tau')\rangle_T$ pour $\vec{q}_{K_{//}}$ donné sont telles que :

$$C_J^{\Delta}(\tau', T) = (1 - S\delta_{oj})(1 - S\delta_{o\ell})\left[\frac{1}{2}\sum_K B_{jK}^{\sigma} B_{\ell K}^{\alpha} \langle E_K\rangle_T \frac{\cos(\Omega_K \tau')}{\Omega_K^2} + \frac{i\hbar}{2M\gamma}\sum_K B_{jK}^{\sigma} B_{\ell K}^{\alpha} \frac{\sin(\Omega_K \tau')}{\Omega_K}\right]$$

ou une expression analogue avec les indices n et m au lieu de j et ℓ , les facteurs $(1 - S\delta)$ étant supprimés. T est la température du cristal, $\langle E_K\rangle_T$ l'énergie moyenne dans le mode Ω_K et γ est tel que $\tau = \gamma t$, soit d'après le changement de variable effectué en III.1 , $\gamma = \left(\frac{K_n}{M}\right)^{1/2}$. En prenant le développement haute température de $\langle E_K\rangle_T$ l'on obtient :

$$C_J^{\Delta}(\tau', T) = \frac{(1 - S\delta_{o\ell})^2}{2}\left[\frac{i\hbar}{M\gamma} G_J^{\Delta}(\tau') + \frac{2k_B T}{M\gamma^2}\left(-\varphi_{JJ}^{\Delta}(\tau') + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{B_{2n}}{2n!}\left(\frac{\hbar\gamma}{k_B T}\right)^{2n} G_J^{\Delta}(\tau')^{(2n-1)}\right)\right]$$

$G^{(2n-1)}$ étant la dérivée d'ordre 2n-1 de G et comme il est usuel k_B la constante de Boltzmann et B_{2n} les nombres de Bernouilli.

Connaissant les coefficients à, les relations de récurrence (4.10) ou (4.11) fournissent les valeurs des coefficients A, a, ä ... L'on montre en annexe III que le terme $\|D^{-1}\|_J^{\Delta}$ qui entre dans le calcul de $\varphi_J^{\Delta}(\tau')$ est égal à :

$$\|D^{-1}\|_J^{\Delta} = \sum_{K_L \cup K_R} \frac{B_{jK}^{\sigma} B_{\ell K}^{\alpha}}{\Omega_K^2} \text{ ou } \frac{b_{nK}^{\sigma} (b_{mK}^{\alpha})^*}{\Omega_K^2} + \frac{2}{\Omega_m^2}\sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \left(a_{J\,2p+1}^{\Delta}\right)_{N-R}$$

Ainsi les fonctions de Green dépendantes du temps et les fonctions de corrélation peuvent être calculée pour toute valeur de τ .

Si $\dot{G}(\tau')$ tend vers zéro lorsque τ' tend vers l'infini l'on montre qu'il en est de même pour les fonctions G, $G \ldots G^{(2n-1)}$ en annexe IV. Tenant compte des résultats obtenus ci-dessus l'on voit que la limite des fonctions de corrélation est nulle pour τ' tendant vers l'infini si la perturbation conserve la symétrie de translation et pour des fonctions définies sur tout l'ensemble $\vec{q}_{K_{//}}$, et dans tous les autres cas si aucun mode localisé n'apparaît.

Si de tels modes apparaissent dus par exemple à une impureté adsorbée les fonctions de corrélation ont un comportement asymptotique oscillatoire pour τ' tendant vers l'infini. Ceci provient du fait que l'amplitude de ces modes n'est pas également répartie sur tous les atomes du cristal. Il faut toutefois remarquer que dans ce cas le système cristal et particule en interaction comme on le verra n'est jamais en équilibre thermique et donc ne peut atteindre dans le temps la configuration d'équilibre. L'hypothèse de départ qui suppose cet équilibre n'est donc pas conforme au contenu du modèle.

En restreignant la sommation à l'ensemble $K_N - K_R$ la transformée de Fourier de ces fonctions peut être obtenue à partir de celle de $(G(\tau))_{N-R}$. L'on a :

$$\overline{(C_J^{\Delta})}_{N-R} = (1 - S\delta_{oJ})(1 - S\delta_{o\ell}) \frac{2\hbar}{\gamma M} \langle n(\Omega) \rangle_T \, \mathcal{J}((G^{-\Delta}_J(\Omega))_{N-R})$$

$$= (1 - S\delta_{oJ})(1 - S\delta_{o\ell}) \frac{\pi\hbar}{\gamma M} \frac{\langle n(\Omega) \rangle_T}{\Omega} (A_J^{\Delta}(\Omega))$$

avec $\langle n(\Omega) \rangle_T$ nombre moyen de phonons dans la fréquence Ω .

IV.6 - Calcul des coefficients à - résultats concernant un cristal cubique face centrée avec surface (face (001)) :

La méthode de calcul des coefficients à peut se décomposer en quatre étapes :

1 - Calcul des coefficients à pour un cristal infini avec les conditions cycliques dans les trois directions, pour un vecteur $\vec{q}_K$ donné. Ils sont ensuite sommés sur la composante de $\vec{q}_K$ qui sera perpendiculaire à la surface qui sera créée : cette opération donne $\dot{a}^B(\vec{q}_{K_{//}})$.

2 - Calcul des coefficients $\dot{a}^S(\vec{q}_{K_{//}})$ pour le cristal semi-infini avec surface en utilisant la méthode de perturbation, et si nécessaire en utilisant toujours la méthode de perturbation calcul des coefficients $\dot{a}^S(\vec{q}_{K_{//}})$ avec une monocouche adsorbée. Les relations de dispersion, "l'amplitude" pour la fréquence Ω ... peuvent alors être déterminés en utilisant la procédure décrite dans le paragraphe précédent.

3 - Sommation des $\dot{a}^S(\vec{q}_{K_{//}})$ suivant l'équation (4.13) qui donne $\dot{a}^{\alpha\alpha}_{\ell\ell}$

4 - Calcul des coefficients $\dot{a}$ en présence d'une impureté adsorbée par la méthode de perturbation.

La mise en oeuvre de la méthode de perturbation, dans les étapes 2, 3 et 4, étant pratiquement identique, nous nous bornerons à la décrire dans l'étape 2. Pour illustrer les possibilités de cette méthode les résultats de "création" d'une surface (001) à partir d'un cristal cubique face centrée infini seront donnés.

IV.6.1 - Calcul de $\dot{a}^B(\vec{q}_{K_{//}})$: la matrice dynamique d'un cristal homogène, se réduit à une matrice 3×3, $\|d_B\|$ pour une valeur donnée de $\vec{q}_K$, si l'on impose les conditions cycliques dans les trois directions. Le calcul de Ω_m est simplifié car en général ce maximum apparaît aux points de symétrie de la zone de Brillonin. La relation (4.16) dans laquelle $u = 1$ donne une relation de récurrence entre matrices 3×3 $\|\dot{a}^B_{2p}\|$:

$$\|\dot{a}^{(B)}_{2p+2}\| = \frac{4}{\Omega^2_m} \|\dot{a}^B_{2p}\| \|d_B\| - 2\|\dot{a}^B_{2p}\| - \|\dot{a}^B_{2p-2}\| \qquad (4.35)$$

$$\|\dot{a}^B_0\| = 1 \ , \quad \|\dot{a}^B_2\| = \frac{2}{\Omega^2_m} . \|d_B\| - \|1\|$$

et les 6 différentes suites $\dot{a}^{\alpha\alpha\ (B)}_{2p}(\vec{q}_K)$ peuvent être calculées sans difficultés.

Supposons que la direction $\vec{oz}$ soit la direction normale à la surface qui sera créée. Le cristal ayant N plans atomiques repérés par l'indice n $(1 \leqslant n \leqslant N)$, les coefficients pour une valeur donnée de $\vec{q}_{K_{//}}$ sont égaux à :

$$\dot{a}^{\alpha\alpha\ (B)}_{nm\ 2p}(\vec{q}_{K_{//}}) = \frac{1}{N} \sum_{K_z} e^{i q_z (n-m) a_1} \dot{a}^{\alpha\alpha\ (B)}_{2p}(\vec{q}_K)$$

avec a_1 distance entre deux plans adjacents.

La condition cyclique suivant $\vec{oz}$ indique que la variable sans dimension $q_z a_1$ est au maximum égale à 2π. En posant $q_z a_1 = \pi \varphi_z$ et prenant la limite $N \to \infty$ l'on a :

$$\dot{a}^{(B)}_{n\,m\,2p}(\vec{q}_{K_{//}}) = \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} \dot{a}^{(B)}_{2p}(\vec{q}_K)\, e^{i\pi\varphi_z (n-m)}\, d\varphi_z \qquad (4.36)$$

IV.6.2 - Calcul de $\dot{a}^S(\vec{q}_{K_{//}})$ - Méthode de perturbation :

La matrice dynamique $\|D^B\|$ du cristal sans surface et N plans atomiques, pour un vecteur $\vec{q}_{K_{//}}$, est une matrice d'ordre 3N qui peut être décomposée en N sous matrices d'ordre 3. Afin de créer la surface l'on annule les interactions entre atomes situés de part et d'autre du plan bissecteur des plans 1 et N. La matrice dynamique du cristal avec surface s'écrit alors :

$$\|D^{(S)}\| = \|D^{(B)}\| - \|V\|$$

$\|V\|$ étant la matrice de perturbation composée de 2s sous matrices d'ordre 3 si 2s est le nombre de plans atomiques affectés par la perturbation.

Considérons la matrice de Green définie de façon générale par :

$$\|G\| = \left[\Omega^2 \|1\| - \|D\|\right]^{-1}$$

Entre $\|G^{(S)}\|$ et $\|G^B\|$ l'on a la relation bien connue :

$$\left[\|1\| + \|G^{(B)}\|\,\|V\|\right]\|G^{(S)}\| = \|G^{(B)}\|$$

qui donne en égalant les termes correspondant dans chaque membre une série de relations entre matrices d'ordre 3. Par exemple si le cristal et la perturbation sont tels que s = 1 et si $\|D^B\|$ a été écrite en prenant les plans atomiques dans l'ordre N,1,2,...N-1, $\|V\|$ est de la forme :

$$V = \begin{Vmatrix} \|d\| & \|a\|^* & \\ \|a\| & \|d\| & 0 \\ & 0 & 0 \end{Vmatrix}$$

et l'une des relations que l'on obtient ainsi s'écrit :

$$\left[\|G^{(B)}_{1N}\|\,\|d\| + \|G^{(B)}_{11}\|\,\|a\|\right]\|G^{(S)}_{N1}\| + \left[\|1\| + \|G^{(B)}_{1N}\|\,\|a\|^* + \|G^{(B)}_{11}\|\,\|d\|\right]\|G^{(S)}_{11}\| = \|G^{(B)}_{11}\|$$

Lorsque $N \to \infty$ $\|G^{(S)}_{N1}\|$ tend vers zéro parce que les termes de cette matrice décrivent l'interaction entre plans 1 et N. Par suite, pour le cristal semi-infini l'on obtient :

$$\left[\|1\| + \|G^{(B)}_{1N}\| \ \|a\|^* + \|G^{(B)}_{11}\| \ \|d\|\right] \|G^{(S)}_{11}\| = \|G^{(B)}_{11}\| \tag{4.37}$$

La relation (4.20) fournit une relation générale entre matrices d'ordre 3, $\|G\|$ et $\|\grave{a}_{2p}\|$, soit :

$$\|G_{u\,v}\| = \frac{4}{\Omega_m^2} \frac{\rho}{1-\rho^2} \left[2 \sum_0^\infty \rho^p \|\grave{a}_{u\,v\,2p}\| - \delta_{u\,v} \|1\|\right]$$

qui est valable quel que soit ρ dans le domaine de convergence des séries. En introduisant ces relations dans (4.37) et en égalant les termes de même puissance en ρ dans chaque membre l'on obtient :

$$\|\grave{a}^{(S)}_{11\,2p}\| = \|\grave{a}^{(S)}_{11\,2p-4}\| + \|\grave{a}^{(B)}_{11\,2p}\| - \|\grave{a}^{(B)}_{11\,2p-4}\|$$

$$- \frac{4}{\Omega_m^2} \left[2 \sum_{q+r=p-1} \left[\|\grave{a}^{(B)}_{1N\,2q}\| \ \|a\|^* + \|\grave{a}^{(B)}_{11\,2q}\| \ \|d\|\right] \|\grave{a}^{(S)}_{11\,2r}\| \right.$$

$$\left. - \|\grave{a}^{(B)}_{1N\,2p-2}\| \ \|a\|^* - \|\grave{a}^{(B)}_{11\,2p-2}\| \ \|d\| - \|d\| \ \|\grave{a}^{(S)}_{11\,2p-2}\| \right] \tag{4.38}$$

$$\|\grave{a}^{(S)}_{11\,0}\| = \|\grave{a}^{(B)}_{11\,0}\| = \|1\| \quad , \quad \|\grave{a}^{(S)}_{11\,2}\| = \|\grave{a}^{(B)}_{11\,2}\| - \frac{2}{\Omega_m^2} \|d\|$$

(4.38) est donc une relation de récurrence entre matrices d'ordre 3 $\|\grave{a}^{(S)}_{11}\|$ dans laquelle les matrices $\|\grave{a}^{(B)}_{11\,2p}\|$ ou $\|\grave{a}^{(B)}_{1N\,2p}\|$ sont calculées à l'aide des relations (4.35) et (4.36). Les coefficients $\grave{a}^{\alpha\beta\,(S)}_{11\,2p}(\vec{q}_{K_{//}})$ sont complètement déterminés.

D'autres coefficients, par exemple $\grave{a}^{\alpha\beta\,(S)}_{m1\,2p}(\vec{q}_{K_{//}})$ peuvent être calculés de la même manière à l'aide de la relation :

$$\left[\|G^{(B)}_{m\,N}\| \ \|a\|^* + \|G^{(B)}_{m\,1}\| \ \|d\|\right] \|G^{(S)}_{11}\| + \|G^{(S)}_{m\,1}\| = \|G^{(B)}_{m\,1}\|$$

IV.6.3 - Résultats concernant un cristal cubique face centrée face (001) :

Comme nous l'avons indiqué ces résultats ont été appliqués à la création d'une surface (001) d'un cristal cubique face centrée. Les forces entre atomes sont des forces centrales limitées aux proches voisins : ce modèle simple donne une assez bonne description de cristaux métalliques tels que le Nickel et le Cuivre (1).

La seule opération qui puisse introduire une erreur numérique est l'intégration (4.36). Cette erreur dépend bien entendu du nombre de valeurs calculées $\dot{a}_{2p}(\vec{q}_K)$, à l'aide de (4.35) dans l'intervalle -1 +1. Les termes de la matrice $\|d_B\|$ sont exprimés à l'aide des sinus et cosinus de la variable $\pi\varphi_z$; les $\dot{a}_{2p}(q_K)$ sont donc des polynômes de degré p en sin $(\pi\varphi_z)$ ou cos $(\pi\varphi_z)$. Par conséquent pour évaluer l'erreur commise il est suffisant de comparer les résultats de l'intégration numérique de $(\sin\pi\varphi_z)^p$ ou $(\cos\pi\varphi_z)^p$ avec les valeurs exactes. En prenant 160 points dans l'intervalle 0 + 1 (par symétrie l'intégration se réduit à cet intervalle) l'erreur sur l'intégration de $(\cos\pi\varphi_z)^{100}$ est 10^{-7}. De cette façon 100 matrices 3 x 3 $\|\dot{a}^S_{11}\|$ ont été calculées. Le calcul et l'analyse des résultats décrites dans le paragraphe précédent nécessite 4 secondes d'ordinateur CDC 7600.

Avant d'exposer les résultats l'on doit remarquer qu'une autre méthode peut être employée. La matrice dynamique finie $\|D^{(S)}\|$ pour un vecteur $\vec{q}_{K_{//}}$ donné peut être introduite dans la relation de récurrence (4.16) et les coefficients $\dot{a}^{(S)}$ peuvent être directement calculés. Ils sont en fait les coefficients relatifs à un cristal d'épaisseur Na_1 et leur partie $(\dot{a}^{(S)}_{2p})_{N-R}$ ne convergera pas vers zéro lorsque p augmente indéfiniment. Notons que cette méthode nécessite un temps d'ordinateur plus important : par exemple avec N =25 le calcul demande 70 secondes sur CDC 7600.

Les résultats présentés ci-dessous sont limités à des vecteurs $\vec{q}_{K_{//}}$ portés par la direction [100] (axe $\vec{Ox}$) et obtenus avec les coefficients $\dot{a}^S_{11}$, c'est à dire sont relatifs à un atome de surface.

Pour toute valeur de $\vec{q}_{K_{//}}$ les suites $\dot{a}^S_{11\,2p}$ ne sont pas divergentes ce qui signifie qu'il n'y a pas de modes localisés de fréquence supérieure à Ω_m. Pour cette direction les coefficients $\dot{a}^{xy\,(S)}_{11\,2p}$ et $\dot{a}^{yz\,(S)}_{11\,2p}$ sont quel que soit p égaux à zéro. De ce fait les modes se propageant dans la direction [100] se décomposent en deux classes : dans l'une les modes sont polarisés dans le plan sagittal ($\vec{Oz}$, $\vec{Ox}$), dans l'autre ils sont polarisés suivant $\vec{Oy}$ soit la direction [010] . Ces derniers sont donc des modes transverses dans le plan (001).

Les valeurs $(A_{11}^{\sigma\alpha})_R = B_{1R}^{\sigma} B_{1R}^{\alpha}$ et $A_{11}^{\sigma\alpha}(\Omega)$ sont portées en fonction de $\frac{\Omega}{\Omega_m}$ sur les figures 11 à 14 respectivement pour $\sigma\alpha$ = zz, xx, xz, yy et pour $\vec{q}_{K_{//}} = 0{,}475 \frac{2\pi}{a_2}$. a_2 est égal à la distance entre second voisins, la zone de Brillouin de surface réduite s'étend alors de 0 à $\frac{2\pi}{a_2}$ pour la direction considérée. L'on vérifie que :

$$(A_{11}^{\sigma\alpha})_R + \Omega_m \int_0^1 A_{11}^{\sigma\alpha}(\Omega)\, d\left(\frac{\Omega}{\Omega_m}\right) = \delta_{\sigma\alpha} \qquad (4.39)$$

L'on constate que les limites de bandes des modes normaux sont bien définies. "L'amplitude", pour les modes polarisés dans le plan sagittal, tombe à zéro approximativement au milieu de la bande, du fait certainement du voisinage d'une fenêtre dans la bande de fréquence des atomes de volume (1). Un mode localisé apparaît en dessous des modes normaux, son "amplitude" étant beaucoup plus grande dans la direction normale à la surface.

En ce qui concerne les modes transverses leur "amplitude" est grande pour les plus faibles valeurs permises des fréquences et aucun mode localisé n'apparaît. Toutefois les coefficients $\dot{a}_{11\ 2p}^{yy(S)}$ ne tendent pas vers zéro lorsque p croît et ils se comportent comme si un mode localisé étant présent à l'intérieur de la bande de modes normaux. Pour cette valeur particulière de fréquence il y a une forte augmentation de l'amplitude c'est à dire une "résonance".

Les limites de bandes de modes normaux ainsi que les fréquences de modes localisés sont portées en fonction de $\vec{q}_{K_{//}}$ sur la figure 15. Elles sont déterminées à partir de $A_{11}^{zz}(\Omega)$.

Les relations de dispersion ainsi obtenues pour les modes localisés sous la bande et dans la fenêtre sont identiques à celles calculées précédemment (1).

Les limites de bande sont aussi celles que l'on trouve pour le solide infini. Toutefois la forme de la fenêtre est différente de celle du solide infini ; ce dernier cas équivaut à considérer un atome de volume situé très loin de la surface. Pour un atome de surface la fenêtre s'étend beaucoup plus loin dans la région des faibles $\vec{q}_{K_{//}}$ sous forme d'une "queue" très fine et est beaucoup plus large dans la région avoisinant $\vec{q}_{K_{//}} = \frac{2\pi}{a_2}$. Très près de cette valeur les limites de fenêtre ne sont pas très précises parce que pour cette valeur

$A_{11}^{zz}(\Omega)$ est nul. Par conséquent $(A_{11}^{zz}(\frac{2\pi}{a_2}))_R$ est trouvé égal à 1 conformément à l'équation (4.39). La figure 16 montre que $(A_{11}^{zz})_R$ croît de façon monotone avec $\vec{q}_{K_{//}}$.

L'on voit donc que les vibrations correspondant à des valeurs de $(\Omega, \vec{q}_{K_{//}})$ situées dans l'extension de la fenêtre et qui se propagent en volume n'influencent pas le mouvement des atomes de surface. Au contraire ces atomes sont très sensibles aux ondes de surface.

Vu sous cet aspect la "relation de dispersion" est différente selon que l'on considère un atome de surface ou un atome situé loin de celle-ci.

CHAPITRE V

ETATS DES "NOUVEAUX PHONONS"

En approximation harmonique, l'énergie moyenne de chaque vibration Ω_K ou le nombre moyen de phonons contenu dans le mode Ω_K sont indépendants du temps. Il est donc possible de déterminer l'énergie moyenne des "nouveaux phonons", lorsque l'on a effectué la moyenne thermique par rapport à la température du cristal. L'on verra ainsi comment se répartissent l'énergie cinétique et potentielle de la particule incidente et l'énergie thermique du cristal seul, sur les nouveaux modes de vibrations. En absence de modes localisés créés par la particule en interaction l'on montrera que l'état d'équilibre thermique est conservé ($N \to \infty$) : la particule peut alors échanger une quantité d'énergie importante avec le cristal. Lorsque des modes localisés apparaissent l'équilibre thermique est détruit, l'échange d'énergie est plus difficile et la collision peut être quasi élastique. Les résultats de cette analyse générale mais qualitative seront confirmés quantitativement en étudiant le retour en phase gazeuse à l'aide d'un modèle particulier (ch. VII-VIII). L'expression (3.16) donne la répartition de l'énergie sur les nouveaux modes :

- énergie* prise par le nouveau mode à l'énergie cinétique E_i

$$\langle E_K \rangle_T^{(C)} = \mu \sum_{\sigma\alpha} B^{\sigma}_{oK} \; B^{\alpha}_{oK} \; \langle \varphi | \dot{r}^{\sigma}_{o} \; \dot{r}^{\alpha}_{o} | \varphi \rangle \qquad (5.1)$$

- énergie prise par le nouveau mode à l'énergie potentielle

$$\langle E_K \rangle_T^{(P)} = \mu \sum_{\sigma\alpha} B^{\sigma}_{oK} \; B^{\alpha}_{oK} \; \Omega_K^2 \; \langle \varphi | r^{\sigma}_{o} \; r^{\alpha}_{o} | \varphi \rangle +$$

$$\sum_k (\Omega_K^2 - \omega_k^2) \; \langle q_k^2 \rangle_T \; (e_{Kk})^2 \qquad (5.2)$$

- énergie prise par le nouveau mode à l'énergie thermique du cristal

$$\langle E_K \rangle_T^{(T)} = \sum_k \langle e_k \rangle_T \; (e_{Kk})^2 \qquad (5.3)$$

Les deux dernières expressions contiennent des sommes sur les anciens modes k, soit $3N^3$ termes. Comme l'on s'intéressera au cas $N \to \infty$ il est utile, avant d'en faire l'analyse, de les transformer en intégrale sur l'espace réciproque $\vec{q}(k)$ et de réduire le nombre de termes de chacune. Il sera instructif de déterminer leur limite haute température.

*une énergie E est enfait ici égale à 2 x énergie vraie x K_n^{-1} car l'on a posé $\mathcal{H} = \frac{2H}{K}$ (équation 3.2) . $[E] = L^2$

V.1 - Transformation des sommes sur les "anciens phonons".

5.1.1 - Elles contiennent chacune le facteur e_{Kk}, son carré donnant la part d'énergie thermique cédée par l'ancien mode ω_k au nouveau Ω_K. Par définition

$$e_{Kk} = \sum_{i\sigma}{}' \; B^{\sigma}_{iK} \; b^{\sigma}_{ik}$$

expression qui se transforme en une somme contenant $3\,n_o\,(3\,n_o + 3)$ termes, n_o étant le nombre d'atomes du cristal avec lesquels la particule incidente est en interaction directe, et ceci quelque soit N. L'on a (voir annexe I, AI3) :

$$e_{Kk} = (\Omega^2_K - \omega^2_k)^{-1} \sum_{i\sigma} \sum_{l\alpha}{}' B^{\sigma}_{iK} \; \| V \|^{\sigma\alpha}_{il} \; b^{\alpha}_{lk} \qquad (5.4)$$

Cette forme montre que le transfert d'énergie de ω_k à Ω_K est commandé, comme l'on peut s'y attendre, par les termes de la matrice de perturbation, les termes $\| V \|^{\sigma\alpha}_{oo}$ étant exclus. Son importance est déterminée par la proximité des valeurs ω_k et Ω_K et par les amplitudes de ces modes de vibration relatives à la particule incidente et aux atomes avec lesquels elle est en interaction directe.

5.1.2 - En introduisant l'expression (5.4) dans (5.3) l'on obtient :

$$\langle E_K \rangle^{(T)}_T = \sum_{i\sigma} \sum_{i'\sigma'} \sum_{l\alpha}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' B^{\sigma}_{iK} \; B^{\sigma'}_{i'K} \| V \|^{\sigma\alpha}_{il} \| V \|^{\sigma'\alpha'}_{i'l'} \sum_k \frac{b^{\alpha}_{lk} \; b^{\alpha'}_{l'k} \langle e_k \rangle}{(\Omega^2_K - \omega^2_k)^2} \, T \qquad (5.5)$$

Pour N grand la sommation sur k peut être remplacée par une intégration. En effet $\langle e_k \rangle_T$ ne dépend que de la valeur ω de ω_k et (voir 4.31) :

$\frac{2\omega}{\pi} \, \mathcal{J} \, (G^{\alpha\alpha'}_{ll'}(\omega)) = 2\,\omega \sum_k b^{\alpha}_{lk} \; b^{\alpha'}_{l'k} \; \delta(\omega^2 - \omega^2_k)$, G se rapportant ici au cristal seul.

Par conséquent

$$\langle E_K \rangle^{(T)}_T = \frac{2}{\pi} \sum_{i\sigma} \sum_{i'\sigma'} \sum_{l\alpha}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' B^{\sigma}_{iK} \; B^{\sigma'}_{i'K} \| V \|^{\sigma\alpha}_{il} \| V \|^{\sigma'\alpha'}_{i'l'}$$

$$\int_0^{\omega_m} \frac{\langle e(\omega) \rangle_T \, \mathcal{J} \, (G^{\alpha\alpha'}_{ll'}(\omega)) \; \omega \, d\omega}{(\Omega^2_K - \omega^2)^2} \qquad (5.6)$$

Les singularités de cette expression seront données par $\Omega_K^2 = \omega^2$ si $\Omega_K < \omega_m$.

A la limite haute température, ou en formalisme classique,

$\langle e_k \rangle_T = \frac{2}{K_n} k_B T$ quelle que soit la valeur ω_k, si T est la température du cristal.

Par conséquent (5.3 et annexe I, A]1) :

$$\langle E_K \rangle_T^{(T)} = \frac{2}{K_n} k_B T \sum_k (e_{Kk})^2 = \frac{2}{K_n} k_B T \left[1 - \sum_\sigma (B_{oK}^\sigma)^2 \right] \qquad (5.7)$$

5.1.3 - La même transformation peut être opérée sur la partie contenant une somme sur k dans $\langle E_K \rangle_T^P$. L'on obtient :

$$\langle E_K \rangle_T^{(P)} = \mu \sum_{\sigma\alpha} B_{oK}^\sigma \; B_{oK}^\alpha \Omega_K^2 \langle \varphi | r_o^\sigma r_o^\alpha | \varphi \rangle +$$

$$\frac{2}{\pi} \sum_{i\sigma} \sum_{i'\sigma'} {\sum_{l\alpha}}' {\sum_{l'\alpha'}}' B_{iK}^\sigma \; B_{i'K}^{\sigma'} \; \|V\|_{il}^{\sigma\alpha} \|V\|_{i'l'}^{\sigma'\alpha'} \int_0^{\omega_m} \frac{\langle q^2(\omega) \rangle_T \mathcal{J}(G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\omega)) \omega \, d\omega}{(\Omega_K^2 - \omega^2)} \qquad (5.8)$$

En vue d'obtenir la limite haute température l'on part de l'expression obtenue en annexe I (A.I.4) :

$$\sum_k (e_{Kk})^2 \langle q_k^2 \rangle_T \; (\Omega_K^2 - \omega_k^2) = {\sum_{i\sigma}}' {\sum_{l\alpha}}' {\sum_{m\beta}}' B_{iK}^\sigma \|V\|_{il}^{\sigma\alpha} \langle r_l^\alpha r_m^\beta \rangle_T \; B_{mK}^\beta$$

Pour cette limite $\langle r_l^\alpha r_m^\beta \rangle_T = \frac{k_B T}{K_n} \left\| d^{-1} \right\|_{lm}^{\alpha\beta}$, et il suffit d'effectuer la somme ${\sum_{m\beta}}' \left\| d^{-1} \right\|_{lm}^{\alpha\beta} B_{mK}^\beta$ (voir annexe V, A.V.1). L'on obtient finalement :

$$\langle E_K \rangle_T^{(P)} = \mu \sum_{\sigma\alpha} B_{oK}^\sigma \; B_{oK}^\alpha \; \Omega_K^2 \langle \varphi | \; r_o^\sigma \; r_o^\alpha \; | \varphi \rangle$$

$$+ \frac{k_B T}{K_n} {\sum_{i\sigma}}' {\sum_{l\alpha}}' B_{iK}^\sigma \|V\|_{il}^{\sigma\alpha} \left[\frac{B_{lK}^\alpha}{\Omega_K^2} + {\sum_{r\varphi}}' {\sum_{p\gamma}}' \left\| d^{-1} \right\|_{lp}^{\alpha\gamma} \|V\|_{pr}^{\gamma\varphi} \frac{B_{rK}^\varphi}{\Omega_K^2} \right] \qquad (5.9)$$

Le second terme contient $\left[3 n_o (3 n_o + 3) \right]^2$ termes.

Deux cas sont à considérer selon que Ω_K est un mode normal ou localisé.

V.2 - Le "nouveau" mode Ω_K est un mode normal

La vibration se propageant sans atténuation dans le cristal l'amplitude B_{jK} sera de même ordre de grandeur sur chaque atome j. Comme l'on a

$$\sum_{j\sigma} (B_{jK}^{\sigma})^2 = 1$$

B_{jK}^{σ} est proportionnel à $(3N^3+3)^{-1/2}$ et les coefficients B pour tout mode normal tendent vers zéro lorsque N augmente indéfiniment.

Ceci montre immédiatement que $\langle E_K \rangle_T^{(C)} \to 0$, $N \to \infty$.

Il en est de même pour la limite haute température de $\langle E_K \rangle_T^{(P)}$ (5.9)

En deça de cette limite cette grandeur est donnée par (5.8) : le premier terme de cette expression est nul ($N \to \infty$), le second présente une indétermination pour $\omega = \Omega_K$ qu'il s'agit de lever. Pour cela l'on remarque que l'intégrale sur $d\omega$ est bien définie en partie principale. Par conséquent ce second terme, contenant un nombre fini de produits $B_{jK}^{\sigma}\ B_{j'K}^{\sigma'}$ x nombre fini, tend aussi vers zéro lorsque $N \to \infty$.

En ce qui concerne $\langle E_K \rangle_T^{(T)}$ l'expression 5.7 montre que sa limite haute température est égale à $\frac{2 k_B T}{K_n}$. En deça l'expression (5.6) est indéterminée. Posons

$$B_{jK}^{\sigma}\ B_{j'K}^{\sigma'} = (3N^3+3)^{-1}\ \beta_{jj'K}^{\sigma\sigma'} = \varepsilon_N\ \beta_{jj'K}^{\sigma\sigma'}$$

Tant que N est fini aucune valeur prise par Ω_K^2 ne peut être strictement égale à ω_k^2, mais les valeurs les plus proches sont dans l'espace $\vec{q}(k)$ distantes de $(3N^3)^{-1}$ soit ε_N. Il est donc légitime d'ajouter au dénominateur la quantité ε_N^2. Dans ces conditions l'un des termes de la somme finie de (5.6) s'écrit :

$$\beta_{jj'K}^{\sigma\sigma'}\ \|V\|_{jl}^{\sigma\alpha}\ \|V\|_{j'l'}^{\sigma'\alpha'}\quad \varepsilon_N \int_0^{\omega_m} \frac{\langle e(\omega)\rangle_T\ \mathcal{J}\,(G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\omega))\,\omega\ d\omega}{(\Omega_K^2-\omega^2)^2+\varepsilon_N^2}$$

et la limite $\varepsilon_N \to 0$ donne

$$\frac{\pi}{2}\ \beta_{jj'K}^{\sigma\sigma'}\ \|V\|_{jl}^{\sigma\alpha}\ \|V\|_{j'l'}^{\sigma'\alpha'}\ \langle e(\Omega_K)\rangle_T\ \mathcal{J}\,(G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\Omega_K)$$

d'où

$$\langle E_K \rangle_T^{(T)} = \langle e\,(\Omega_K) \rangle_T \sum_{i\sigma} \sum_{i'\sigma'} \sum_{l\alpha}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' \beta_{ii'}^{\sigma\sigma'} \|v\|_{il}^{\sigma\alpha} \|v\|_{i'l'}^{\sigma\alpha'} \mathcal{J}\,(G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\Omega_K)$$

Cette expression est valable pour toute température et notamment à la limite haute température pour laquelle $\langle E_K \rangle_T^{(T)} = \langle e\,(\Omega_K) \rangle_T = \frac{2}{K_n} k_B T$. Ceci implique que :

$$\sum_{i\sigma} \sum_{i'\sigma'} \sum_{l\alpha}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' \beta_{ii'}^{\sigma\sigma'} \|v\|_{il}^{\sigma\alpha} \|v\|_{i'l'}^{\sigma\alpha'} \mathcal{J}\,(G_{ll'}^{\alpha\alpha'}(\Omega_K) = 1$$

en conséquence de quoi, quelle que soit T

$$\langle E_K \rangle_T^{(T)} = \langle e\,(\Omega_K = \omega) \rangle_T$$

En conclusion de ce paragraphe lorsque N croît la part d'énergie reçue par le mode Ω_K, provenant de l'énergie cinétique et potentielle de la particule, diminue et tend vers zéro lorsque N augmente indéfiniment. Par contre ce mode reçoit de l'énergie en provenante des modes ω_k de fréquences voisines de la sienne et à la limite $N \to \infty$ son énergie moyenne est égale à l'énergie moyenne du mode de même fréquence ω.

L'on obtiendrait le même résultat pour un mode $(K = R)$ localisé en surface qui se propagerait sur toute son étendue. Les coefficients B_{iR} serait alors proportionnels à $(\sqrt{3}\,N)^{-1}$.

V.3 - Le nouveau mode est un mode localisé du à la particule en interaction Ω_L

La fréquence Ω_L est supérieure à ω_m, fréquence maximum du cristal ou du cristal avec couche adsorbée. Comme pour un défaut dans un solide (93), l'amplitude B_{iL}^{σ} relative à ce mode, doît décroître exponentiellement avec la distance à la particule en interaction, caractérisant la localisation du mode dans son voisinage. $|B_{oL}^{\sigma}|$ sera donc toujours plus grand que $|B_{iL}^{\sigma}|$ quel que soit i différent de 0. La relation

$$\sum_{i\sigma} (B_{iL}^{\sigma})^2 = 1$$

est alors satisfaite tout en conservant une valeur finie aux coefficients B même lorsque N augmente indéfiniment, du fait de leur forme exponentielle. L'on a donc

$$\forall\ i,\ 0 < \left|B^{\sigma}_{iL}\right| < 1 \quad , \text{ et } \quad \left|B^{\sigma}_{oL}\right| > \left|B^{\sigma}_{iL}\right| \quad i \neq 0$$

Les expressions (5.1) et (5.8) montrent clairement que $\langle E_L \rangle^{(C)}_T$ et $\langle E_L \rangle^{(P)}_T$ ne sont jamais nuls tandis qu'à la limite haute température (5.7) indique que

$$\langle E_L \rangle^{(T)}_T \quad \text{est inférieure à} \quad \frac{2}{K_n}\ k_B T.$$

De façon générale lorsque M_o ou μ diminuent ou lorsque l'énergie de liaison s'accroît, c'est-à-dire lorsque les constantes de force entre particule en interaction et atomes du cristal croissent, la fréquence du mode Ω_L croît et sa localisation s'accroît. Ceci se traduit par une décroissance plus rapide des coefficients B^{σ}_{iL}. Plus précisément lorsque Ω_L est grand, en considérant une impureté caractérisée par un défaut de masse à proximité de la surface (94) ou dans le plan de surface (95), ou plus généralement un atome adsorbé (voir annexe VI), l'on peut montrer que trois modes localisés peuvent apparaître leurs fréquences étant données par :

$$\Omega_L^2 = \frac{\varphi_L}{\mu} + \alpha_L + 0(\mu) \qquad (5.10)$$

φ_L ne dépend que des constantes de force particule en interaction atomes du cristal, α_L est une constante par rapport à μ. L'on montre de plus en annexe VI que lorsque $\mu \to 0$.

$\forall i\ ,\ i \neq 0 \quad B^{\sigma}_{iL}$ est proportionnel à $\sqrt{\mu}$ donc $\to 0$

$$\sum_L B^{\sigma}_{oL}\ B^{\sigma'}_{oL} = \delta_{\sigma\sigma'}, \quad \sum_{\sigma} B^{\sigma}_{oL}\ B^{\sigma}_{oL'} = \delta_{LL'} \qquad (5.11)$$

$B^{\sigma}_{oK} = 0$ et $\forall i, i \neq 0 \quad B^{\sigma}_{iK} = b^{\sigma}_{iK}$ pour tout mode normal. Ceci signifie que la particule en interaction est alors totalement découplée du réseau cristallin. La collision serait alors complètement élastique.

Toujours pour la limite $\mu = 0$ l'on en déduit que:

Ω_L croît indéfiniment

$$e_{Lk} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \langle E_L \rangle^{(T)}_T = 0$$

$$\sum_L \langle E_L \rangle_T^{(C)} = E_i \quad \text{(en combinant 5.1 et 5.11a)} \qquad (5.11a)$$

Les trois modes localisés ne reçoivent aucune énergie de la part du cristal, prennent la totalité de l'énergie cinétique de la particule incidente et par, conséquent prennent aussi la totalité de son énergie potentielle.

Pour une valeur de μ non nulle l'on sera donc dans une situation intermédiaire, entre celle qui vient d'être décrite et le partage complet des énergies qui caractérise un mode normal, situation étudiée au paragraphe précédent. Considérons donc une valeur de μ faible mais non nulle telle que Ω_L^2 soit donnée par les deux premiers termes de (5.10). Les modes étant indépendant les uns des autres, le mouvement des atomes relatif à chaque mode doit laisser immobile le centre de gravité du cristal avec la particule en interaction. Cette condition fournit pour chaque mode trois équations, en particulier pour les modes type L :

$$\sqrt{\mu}\, B_{oL}^{\sigma} + \sum_i{}' B_{iL}^{\sigma} = 0 \qquad \sigma = x, y \text{ ou } z \qquad (5.12)$$

Par conséquent l'on ne peut avoir

$$\forall i,\ i \neq 0 \quad B_{iL}^{\sigma} = 0 \quad \text{(sauf si } \mu = 0)$$

Comme l'on a toujours la relation

$$\sum_{\sigma} (B_{oL}^{\sigma})^2 + \sum_{i\sigma}{}' (B_{iL}^{\sigma})^2 = 1$$

l'on aura $\sum_{\sigma} (B_{oL}^{\sigma})^2 < 1$ et à la limite haute température $0 < \langle E_L \rangle_T^{(T)} < \frac{2}{K_n} k_B T$.

D'une autre manière comme

$$\sum_L (B_{oL}^{\sigma})^2 + \sum_{K = \text{modes normaux}} (B_{oK}^{\sigma})^2 = 1$$

les coefficients B_{oK}^{σ} ne sont pas tous nuls et la particule en interaction ressent toujours, au cours de son évolution dans le potentiel, la présence du cristal. μ restant petit et non nul, lorsque les constantes de force croissent et deviennent très grandes (∞) la fréquence Ω_L croît indéfiniment. Le mode sera très atténué, la relation (5.12) imposant toutefois que quelques coefficients B_{iL}^{σ} ($i \neq 0$) ne soient pas nuls. L'on peut alors penser que seuls les atomes du cristal avec lesquels la particule est en interaction directe participeront au mouvement du mode. Les valeurs Ω_L et les coefficient B seront alors

les valeurs propres et vecteurs propres d'une matrice formée par les $3N_o + 3$ premières lignes et colonnes de $\| D \|$. Dans ces conditions limites les coefficients B^{σ}_{oL} auront les valeurs les plus élevées ce qui correspond à un maximum d'énergie cinétique et potentielle, et à un minimum d'énergie thermique, transférés aux modes localisés. Leur énergie restant localisée sur ou au voisinage immédiat de la particule, elle pourra être facilement transmise à celle-ci lors de son retour en phase gazeuse. De ce fait dans cette situation l'échange d'énergie entre particule et cristal sera certainement minimum.

Les paramètres μ, n_o et les constantes de force sont donc déterminants. Pour μ et n_o fixés ces dernières fixent l'état du système. Lorsqu'elles sont très grandes l'on atteint un état limite pour lequel l'échange d'énergie particule cristal sera minimum. Cette limite dépend de μ et n_o. Il n'est pas possible de préciser l'influence de n_o si ce n'est de façon très qualitative : à priori n_o croissant la particule incidente "sentira" une masse plus élevée et l'échange d'énergie minimum devrait alors diminuer pour tendre vers un échange nul, c'est-à-dire vers une collision élastique.
C'est certainement ce qui se produira lorsque μ diminue, l'analyse faite ci-dessus ayant montré qu'a la limite $\mu = 0$ la collision est purement élastique.

V.4 - Supposons qu'aucun mode localisé n'apparaisse, du à l'interaction de la particule incidente. Le nombre N^3 d'atomes du cristal étant très grand, ses énergies cinétique et potentielle sont partagées entre les $3N^3 + 3$ modes. A la limite $N \to \infty$ cette contribution est nulle et chaque mode reçoit une énergie thermique, en provenance du cristal, égale à l'énergie thermique d'un ancien mode de même fréquence.
Le système est en équilibre thermique ; il doit donc évoluer au cours du temps vers la configuration correspondante. La particule a donc la possibilité d'échanger une quantité importante d'énergie avec le cristal. Cet échange peut éventuellement être complet et la particule peut être capturée.

Au contraire supposons qu'un ou des modes localisés apparaissent au cours de l'interaction. Ceux-ci ayant tendance à prendre l'énergie cinétique et potentielle de la particule libre et à refuser l'énergie thermique du cristal, le système n'est pas en équilibre thermique. Cet équilibre ne pourra être rétabli qu'en introduisant les effets d'anharmonicité qui établissent des couplages entre modes. Si le temps de collision est faible ces effets n'auront physiquement pas la possibilité de jouer un rôle important et le modèle adopté fournira des résultats valables.

L'échange d'énergie particule cristal sera plus faible que dans le cas ou tous les modes sont normaux et dépendra de la fréquence des modes localisés. Pour des valeurs de μ et n_o fixées, en faisant croitre les constantes de force, les valeurs Ω_L seront croissantes et l'échange d'énergie diminuera pour atteindre une valeur limite non nulle lorsque les fréquences Ω_L sont infinies. La collision sera quasi élastique. Pour μ voisin de zéro et pour cette limite elle sera purement élastique.

CHAPITRE VI

EVOLUTION TEMPORELLE DU SYSTEME CRISTAL ET PARTICULE EN INTERACTION

A $\tau = 0$ la particule pénètre dans le potentiel de surface et le système cristal et particule en intéraction est à priori dans un état qui, du point de vue position et vitesse des atomes, ne représente pas un état d'équilibre thermodynamique.

L'on vient de voir dans le chapitre précédent, en déterminant l'état énergétique des "nouveaux phonons", qu'en fait le système est en état d'équilibre thermodynamique si aucun modes localisés n'apparaît du à l'interaction de la particule, et hors équilibre dans le cas contraire.

Par conséquent, partant de la configuration à $\tau = 0$, l'on doit montrer que le système évolue au cours du temps ou n'évolue pas vers la configuration d'équilibre selon que des modes de surface n'apparaissent pas ou apparaissent.

Afin de préciser quantitativement cette évolution nous étudierons dans ce chapitre les grandeurs $\dot{R}_i^\sigma(\tau)$ caractérisant la vitesse de l'atome i dans la direction σ.

VI.1 - Distribution de probabilité de la grandeur $\dot{R}_i^\sigma$

L'on détermine d'abord la fonction caractéristique Φ_i^σ qui par inversion donne la distribution de probabilité P_i^σ cherchée. L'on a :

$$\Phi_i^\sigma = \langle \exp i \varphi \dot{R}_i^\sigma(\tau) \rangle_T$$

l'opérateur $\dot{R}_i^\sigma(\tau)$ étant donné par (3.20) dans laquelle les opérateurs r_l^α et $\dot{r}_l^\alpha$ sont explicités en fonction de q_k et $\dot{q}_k$ à l'aide de (3.10). La fonction d'onde est égale au produit de la fonction d'onde de la particule libre φ_p par une fonction d'onde du cristal φ_c.

En utilisant le théorème de Glauber (96), l'on peut écrire :

$$\Phi_i^\sigma = \prod_\alpha \langle \exp i \varphi (r_o^\alpha \ddot{G}_{io}^{\sigma\alpha} + \dot{r}_o^\alpha \dot{G}_{io}^{\sigma\alpha}) \rangle \prod_k \langle \exp i \varphi (q_k \sum'_{l\alpha} b_{lk}^\alpha \ddot{G}_{il}^{\sigma\alpha} + \dot{q}_k \sum'_{l\alpha} b_{lk}^\alpha \dot{G}_{il}^{\sigma\alpha}) \rangle_T$$

Le second produit est aisément calculé à l'aide du théorème de Bloch (97) et le premier calculé avec une fonction d'onde φ_p égale au produit de trois paquets d'ondes Gaussiens linéaires :

Après inversion l'on obtient :

$$P_i^{\sigma}(\tau) = \left[\sqrt{2\pi}\,\Delta\dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\right]^{-1} \exp - \frac{\left(\dot{R}_i^{\sigma}(\tau) - \langle \dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\rangle_T\right)^2}{2\left(\Delta \dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\right)^2} \qquad (6.1)$$

avec

$$\langle \dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\rangle_T = \sum_{\alpha} \left(\langle \varphi_p \mid r_o^{\alpha} \mid \varphi_p \rangle \ddot{G}_{io}^{\sigma\alpha}(\tau) + \langle \varphi_p \mid \dot{r}_o^{\alpha} \mid \varphi_p \rangle \dot{G}_{io}^{\sigma\alpha}(\tau) \right) \qquad (6.2)$$

$$\left(\Delta \dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\right)^2 = \langle \left(\dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\right)^2 \rangle_T - \left(\langle \dot{R}_i^{\sigma}(\tau)\rangle_T\right)^2 \qquad (6.3)$$

les valeurs moyennes $\langle \varphi_p \mid r_o^{\alpha} \mid \varphi_p \rangle$ et $\langle \varphi_p \mid \dot{r}_o^{\alpha} \mid \varphi_p \rangle$ sont fixées par les conditions d'entrée (voir III.3).

L'évolution de la grandeur $\dot{R}_i^{\alpha}$ est donc décrite complètement par une loi de probabilité Gaussienne dépendante du temps τ et des conditions imposées au système à $\tau = 0$. L'on a donc un processus Markovien (98).

L'évolution de la particule en intéraction est analogue à un mouvement Brownien.

VI.2 - Evolution des fonctions de corrélation de paires

Il suffit donc pour définir complètement $P_i^{\sigma}(\tau)$, de déterminer la grandeur $\langle (\dot{R}_i^{\sigma}(\tau))^2 \rangle_T$. Afin de conserver la plus grande généralité nous étudierons les fonctions de corrélation de paires définies par :

$$\langle \dot{R}_i^{\sigma}(\tau+\tau') \; \dot{R}_l^{\alpha}(\tau)\rangle_T = \dot{C}_{il}^{\sigma\alpha}(\tau+\tau',\tau)$$

La relation (3.20) permet d'expliciter, soit :

$$\dot{C}_{il}^{\sigma\alpha}(\tau+\tau',\tau) = C_o + C_c$$

$$C_o = \sum_{\sigma'} \sum_{\alpha'} \left(\langle r_o^{\sigma'} r_o^{\alpha'} \rangle \ddot{G}_{io}^{\sigma\sigma'} \ddot{G}_{lo}^{\alpha\alpha'} + \langle \dot{r}_o^{\sigma'} r_o^{\alpha'} \rangle \dot{G}_{io}^{\sigma\sigma'} \ddot{G}_{lo}^{\alpha\alpha'} + \langle r_o^{\sigma'} \dot{r}_o^{\alpha'} \rangle \ddot{G}_{io}^{\sigma\sigma'} \dot{G}_{lo}^{\alpha\alpha'} + \langle \dot{r}_o^{\sigma'} \dot{r}_o^{\alpha'} \rangle \dot{G}_{io}^{\sigma\sigma'} \dot{G}_{lo}^{\alpha\alpha'} \right)$$

$$C_c = \sum_{i'\sigma'}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' \left(\langle r_{i'}^{\sigma'} r_{l'}^{\sigma'} \rangle_T \ddot{G}_{ii'}^{\sigma\sigma'} \ddot{G}_{ll'}^{\alpha\alpha'} + \langle \dot{r}_{i'}^{\sigma'} \dot{r}_{l'}^{\alpha'} \rangle_T \dot{G}_{ii'}^{\sigma\sigma'} \dot{G}_{ll'}^{\alpha\alpha'} \right)$$

$$+ \frac{i\hbar}{2(K_n M)^{1/2}} \sum_{i'\sigma'} \left(\ddot{G}_{ii'}^{\sigma\sigma'} \dot{G}_{li'}^{\alpha\alpha'} - \dot{G}_{ii'}^{\sigma\sigma'} \ddot{G}_{li'}^{\alpha\sigma'} \right)$$

Les fonctions $\dot{G}$ et $\ddot{G}$ à premier indice j^{σ} sont fonctions de $\tau + \tau'$ celles à premier indice $\overset{\alpha}{l}$ sont fonctions de τ.

Les moyennes du type $< r_o^{\sigma'} \; r_o^{\alpha'} >$ ne dépendent évidemment pas de la température du cristal car se rapportent à la particule libre.

Lorsque $j = l$, $\sigma = \alpha$, $\tau' = 0$ l'on a $< (\dot{R}_j^{\sigma}(\tau))^2 >_T$ et la partie imaginaire de C_c est nulle.

Le nombre de termes de C_o est fini, celui de C_c est par contre très grand : il s'agit donc de le transformer de façon à pouvoir déterminer notamment la limite $\tau \to \infty$ et l'écart par rapport à l'équilibre thermique.

Les calculs sont donnés en annexe VII. Afin d'alléger la présentation on limite les développements en série des termes tels que $< r_{j'}^{\sigma'} \; r_{l'}^{\alpha'} >_T$ aux deux premiers termes, sans pour celà nuire à la généralité du résultat.

L'on obtient :

$$\dot{C}_{jl}^{\sigma\alpha}(\tau+\tau', \tau) = \frac{1}{2}(1 - S\delta_{oj})(1 - S\delta_{ol}) \sum_K B_{jK}^{\sigma} \; B_{lK}^{\alpha} \cos(\Omega_K \tau') < E_K >_T +$$

$$\frac{i\hbar}{2(K_n M)^{1/2}}(1 - S\delta_{ol})^2 \; \ddot{G}_{jl}^{\sigma\alpha}(\tau') + \frac{i\hbar}{2(K_n M)^{1/2}} \frac{1}{\mu} \times$$

$$\sum_{\sigma'} (\dot{G}_{jo}^{\sigma\sigma'}(\tau+\tau') \; \ddot{G}_{lo}^{\alpha\sigma'}(\tau) - \ddot{G}_{jo}^{\sigma\sigma'}(\tau+\tau') \; \dot{G}_{lo}^{\alpha\sigma'}(\tau)) + C_o + \frac{k_B T}{K_n} \times$$

$$\left[\frac{1}{\mu} \sum_{\sigma'} (\ddot{G}_{jo}^{\sigma\sigma'}(\tau+\tau') \; G_{lo}^{\alpha\sigma'}(\tau) - \frac{1}{3}\left(\frac{\hbar}{2k_B T}\right)^2 \frac{K_n}{M} \left\| D \right\|_{oo}^{\sigma'\sigma'} \dot{G}_{jo}^{\sigma\sigma'}(\tau+\tau') \; \dot{G}_{lo}^{\alpha\sigma'}(\tau)) \right.$$

$$+ \sum_{p\gamma}{}' \sum_{m\varphi} \left\| V \right\|_{pm}^{\gamma\varphi} \; G_{jm}^{\sigma\varphi}(\tau+\tau') \; G_{lp}^{\alpha\gamma}(\tau)(1 - S\delta_{op})$$

$$- \frac{1}{3}\left(\frac{\hbar}{2k_B T}\right)^2 \frac{K_n}{M} \sum_{p\gamma} \sum_{m\varphi} \left\| V \right\|_{pm}^{\gamma\varphi} \; \dot{G}_{jp}^{\sigma\gamma}(\tau+\tau') \; \dot{G}_{lm}^{\alpha\varphi}(\tau)(1 - S\delta_{op})(1 - S\delta_{om}) \qquad (6.4$$

$$\left. + \sum_{p\delta}{}' \sum_{m\varphi} \sum_{q\omega} \sum_{m\delta}{}' \left\| V \right\|_{mp}^{\varphi\gamma} \left\| V \right\|_{nq}^{\delta\omega} \left\| d^{-1} \right\|_{mn}^{\varphi\delta} \; G_{jq}^{\sigma\omega}(\tau+\tau') G_{lp}^{\alpha\gamma}(\tau)(1 - S\delta_{oq})(1 - S\delta_{op} \right.$$

Rappelons que $\|D\|$ est la matrice dynamique du cristal avec particule en interaction $\|V\|$ la matrice de perturbation (voir 3.11). La notation $\| \|^{q\gamma}_{ml}$ signifie que l'on prend le terme de ligne mq et colonne $l\gamma$ de la matrice correspondante. $\langle E_K \rangle_T$ est l'énergie moyenne de la vibration Ω_K relative au cristal avec particule en interaction, à l'équilibre thermique.

La fonction de corrélation se compose donc de deux termes :

- de la fonction de corrélation du système cristal et particule en interaction à l'équilibre thermique : ce sont les deux premiers termes de (6.4) qui sont bien indépendants de τ.
- d'un terme correctif dépendant :

des moyennes du type $\langle r_o^{\sigma'} r_o^{\alpha'} \rangle$ relatives à la position et à la vitesse de la particule incidente lorsqu'elle pénètre dans le potentiel de surface par C_o,

de la température du cristal;

des termes de matrice dynamique relatifs à l'atome incident et des termes de matrice de perturbation.

des termes de la matrice inverse $\|d^{-1}\|$ de la matrice dynamique du cristal seul, relatifs aux atomes du cristal avec lesquels la particule incidente est en interaction directe.

Ce terme correctif est fonction de τ et τ' par l'intermédiaire des propagateurs et de leurs dérivées. Ceux-ci se rapportent aux paires d'atomes :

j ou l et particule incidente

j ou l et atomes du cristal avec lesquels cette dernière est en interaction directe.

Lorsque τ tends vers l'infini, compte tenu des limites établies au chapitre IV concernant les fonctions G, $\dot{G}$, $\dot{G}^{\cdot}$:

- $\dot{C}^{\sigma\alpha}_{jl}$ tends vers la valeur d'équilibre thermique si le spectre de fréquence ne contient aucun mode localisé et si le nombre d'atomes du cristal est très grand (infini).
- $\dot{C}^{\sigma\alpha}_{jl}$ ne tends pas vers cette valeur lorsque des modes localisés apparaissent, le terme correctif n'étant pas nul. $\dot{G}^{\sigma\gamma}_{jl}(\tau)$ par exemple est égal à une somme de termes tels que $B^{\sigma}_{jL_r} B^{\gamma}_{lL_r} \cos(\Omega_{L_r} \tau)$. Chaque coefficient B, proportionnel à "l'amplitude" du mode localisé sur l'atome correspondant, doit décroître (exponentiellement) avec la distance entre cet atome et l'atome O. "L'amplitude" du terme correctif dans $\dot{C}^{\sigma\alpha}_{jl}$ doit diminuer lorsque la paire d'atomes jl "s'éloigne" de l'atome O.

Notamment elle sera la plus importante pour $\langle (\dot{R}_o^\sigma)^2 \rangle_T$.

VI.3 - Le cristal étant infini et aucun mode localisé n'apparaissant lors de l'interaction particule cristal, $\langle \dot{R}_i^\sigma(\tau) \rangle_T$ tend vers zéro pour $\tau \longrightarrow \infty$ et $\langle (\dot{R}_i^\sigma(\tau))^2 \rangle_T$ tend vers la valeur d'équilibre thermique. Il en est donc de même de $P_i^\sigma(\tau)$ et le système tend vers la configuration d'équilibre thermodynamique.

Si des modes localisés apparaissent il n'en est pas ainsi $\langle \dot{R}_i^\sigma \rangle_T$ a un comportement oscillatoire autour de la valeur zéro tandis que $\langle \dot{R}_i^{\sigma\,2} \rangle_T$ fluctue dans le temps lorsque $\tau \longrightarrow \infty$. Les fréquences des modes localisés sont les composantes de Fourier de ces fluctuations.

CHAPITRE VII

RETOUR EN PHASE GAZEUSE
TRAITEMENT AVEC LE MODELE CUBIQUE SIMPLE

Nous abordons ici la troisième étape du calcul : le retour en phase gazeuse de la particule. L'on suppose, comme pour l'entrée, qu'elle passe brutalement de l'état d'interaction avec le solide à l'état libre, soit que le système passe brutalement au temps τ de l'Hamiltonien $\mathcal{H}$ à h.

La difficulté qui se présente alors, réside dans le calcul de la probabilité de passage en fonction de τ . Afin de limiter cette difficulté nous introduirons deux simplifications, relatives au modèle de cristal et au formalisme utilisé. De toute façon le calcul ne pouvant être terminé que par calcul numérique, il est nécessaire de définir de façon précise le modèle de cristal et le potentiel d'interaction. Nous obtiendrons des résultats qui, comparés aux résultats expérimentaux, permettront de tester la validité de la méthode analysée ci-dessus de façon très générale, et d'envisager son application à des modèles plus complexes mais aussi plus réalistes.

Le modèle représentant le solide est un cristal du type cubique simple face (001) dans lequel les forces entre atomes sont limitées au proche voisin et sont de type central et non central au sens de De Launay / 99 /. Ce cristal fournit un spectre de fréquence semblable à celui des cristaux réels : sur la figure 7, il est comparé au

spectre de fréquence du cuivre déterminé par diffusion de neutrons / 100 /. Toutefois les ondes de Rayleigh, qui sont localisées en surface, ne peuvent exister dans cette configuration. Leur influence éventuelle ne pourra donc être appréciée.

Nous nous placerons en formalisme classique et nous introduirons une température de cristal non nulle. De ce fait, les résultats obtenus pourront rendre compte valablement des échanges d'énergie avec les vibrations de volume, pour des températures de cristal voisines ou supérieures à la température de Debye. En ce qui concerne les cristaux métalliques, cette limitation n'est pas gênante pour le moment, car la totalité des résultats expérimentaux sont actuellement obtenus dans cette gamme de température.

En n'introduisant que des forces centrales et non centrales, en excluant les forces angulaires, les mouvements des atomes du cristal dans les trois directions sont découplés. Dans ces conditions on se limitera à étudier le mouvement de la particule incidente selon la normale à la surface. L'atome incident sera en interaction directe avec un atome de surface et la collision est frontale. Ceci est une restriction sérieuse introduite par le modèle qui conduit, en vue de calculer le lobe de réflexion des particules incidentes, à supposer la conservation de la composante tangentielle de vitesse. Pour une première approximation du phénomène, cette hypothèse semble raisonnable. En effet, les résultats expérimentaux montrent que la composante tangentielle de la vitesse moyenne est conservée pour des particules diffusées dans les directions supraspéculaires ainsi que pour celles qui sont diffusées au voisinage de la direction spéculaire dans la région subspéculaire (voir I.3 ou / 24, 31, 32, 33 /).

Le cristal semi-infini et le potentiel atome incident-atome de surface, sont représentés par la figure 6 b.

Les grandeurs relatives à la particule incidente sont repérées par l'indice 0, celles relatives à l'atome de surface en interaction avec cette dernière sont repérées par l'indice 1. On pose :

$$\mu = \frac{M_o}{M} \qquad \beta = \frac{K_o}{K} \qquad \chi = \frac{K'}{K}$$

M_o masse de l'atome incident

M masse d'un atome du cristal, supposé tous identiques

K_o constante de force du potentiel entre 0 et 1

K constante de force, des forces centrales entre atomes du cristal

K' constante de force, des forces non centrales entre atomes du cristal

x distance relative 0-1 , $x = R_o - R_1$, $x(\tau = 0) = x_D$

A l'aide des expressions (3.19) on obtient :

$$x(\tau) = y(\tau) + r_1 (\dot{G}_{00} - \dot{G}_{10}(1 - \mu^{-1}) - \dot{G}_{11}) + \dot{r}_1 (G_{01} - G_{11})$$

$$+ \sum_{i, i \neq 0 \text{ et } 1} \left[r_i (\dot{G}_{0i} - \dot{G}_{1i}) + \dot{r}_i (G_{0i} - G_{1i}) \right] \qquad (7.1)$$

$$y(\tau) = x_D (\dot{G}_{00} - \dot{G}_{10}) + \dot{r}_0 (G_{00} - G_{10})$$

VII.1 - Conditions de retour en phase gazeuse - distribution de vitesses

VII.1.1 - La particule retournera en phase gazeuse si à nouveau, et pour la première fois, l'on a :

$$x(\tau) = x_D \qquad \frac{dx}{d\tau} = \dot{x}(\tau) > 0 \qquad \dot{R}_o(\tau) > 0$$

A l'exception de x_D et $\dot{r}_o$ (vitesse de la particule incidente en phase gazeuse $\dot{r}_o < 0$), les ensembles des r_i et $\dot{r}_i$ sont donnés par des distributions de probabilité. Il faudrait donc calculer à τ la probabilité d'avoir $x = x_D$ pour la première fois, le nombre de particules quittant l'interaction étant alors égal à N_o fois cette probabilité, si l'on

considère un nombre N_o de systèmes, suffisamment grand. Ce calcul n'étant pas possible analytiquement, on est amené à faire quelques approximations, à partir de la probabilité $p(x, \dot{x}, \dot{R}_o)$ d'avoir simultanément à τ les valeurs $x(\tau)$, $\dot{x}(\tau)$, $\dot{R}_o(\tau)$. Elle est en fait, la probabilité qui décrit l'évolution de ces trois grandeurs lorsque la particule est en interaction dans un potentiel harmonique sans coupure à $x = x_D$.

La particule repartira en phase gazeuse entre τ et $\tau + \Delta\tau$ si :

$$\left.\begin{array}{l} x(\tau) < x_D \\ x(\tau+\Delta\tau) = x(\tau) + \Delta\tau\,\dot{x}(\tau) > x_D \\ \dot{x}(\tau) > 0 \quad , \quad \dot{R}_o(\tau) > 0 \end{array}\right\} \quad x_D - \dot{x}(\tau)\,\Delta\tau < x(\tau) < x_D \tag{7.2}$$

Leur nombre sera donc proportionnel à :

$$\int_o^\infty d\dot{R}_o \int_o^\infty d\dot{x} \int_{x_D - \dot{x}\Delta\tau}^{x_D} p(x,\dot{x},\dot{R}_o)\,dx = \Delta\tau \int_o^\infty d\dot{R}_o \int_o^\infty \dot{x}\, p(x = x_D, \dot{x}, \dot{R}_o)\,dx$$

En procédant ainsi on compte aussi les systèmes qui donnent à τ un passage de x à x_D pour la seconde, troisième ... $n^{ième}$ fois. Le nombre obtenu est donc trop grand.

Pour minimiser cette erreur, on multipliera cette quantité par $N(\tau)$ nombre de systèmes encore en interaction à τ .

$$\frac{dN}{d\tau} = -N(\tau) \int_o^\infty d\dot{R}_o \int_o^\infty \dot{x}\, p(x = x_D, \dot{x}, \dot{R}_o)\,d\dot{x}$$

Cette expression suppose que toute particule quittant le potentiel n'y pénètre pas une seconde fois, éventualité qui peut se produire notamment pour des valeurs de $\dot{x}$ faibles.

Le flux de désorption obtenu ainsi est encore majoré. On réduit cette erreur en intégrant sur $\dot{x}$ de $-\infty$ à $+\infty$, les valeurs de $\dot{x}$ négatives donnant un flux de particules entrant dans le potentiel. Finalement

$$\frac{dN}{d\tau} = - N(\tau) \int_0^{\infty} d\dot{R}_o \int_{-\infty}^{+\infty} \dot{x}\, p(x = x_D, \dot{x}, \dot{R}_o)\, d\dot{x} = - N(\tau)\, V_t(\tau) \tag{7.3}$$

soit

$$\frac{N(\tau)}{N_o} = G(\tau) = \exp - \left(\int_0^{\tau} V_t(\lambda)\, d\lambda \right) \tag{7.4}$$

La condition écrite ci-dessus consiste à appliquer l'approximation soudaine. De ce fait, la particule retourne en phase gazeuse avec la vitesse qu'elle possède au temps τ en $x(\tau) = x_D$. La distribution de vitesse des particules à cet instant est donc donnée par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \dot{x}\, p(x = x_D, \dot{x}, \dot{R}_o)\, d\dot{x} = V(\dot{R}_o \tau) \tag{7.5}$$

Le temps moyen de séjour de la particule dans le potentiel de surface est donné par

$$\overline{\tau} = \int_0^{\infty} \frac{N(\tau)}{N_o}\, d\tau = \int_0^{\infty} G(\tau)\, d\tau \tag{7.6}$$

L'on introduit ainsi deux approximations ayant pour effet de se compenser l'une l'autre. Les résultats obtenus ci-après, notamment l'expression de la vitesse de désorption (VII.4.1) tendent à prouver que l'erreur commise est faible.

VII.1.2 - Soit un faisceau incident de particules monocinétiques, de vitesse $\dot{r}_o$ et densité n_o. Le nombre de chocs par unité de temps et de surface est $n_o \dot{r}_o$. On effectue une mesure de distribution de vitesse des particules réfléchies au temps τ. Considérons les particules entrant en interaction entre τ' et $\tau' + d\tau'$ avec $\tau' < \tau$; la population restant en interaction à τ est égale à :

$$d(N_{\tau'}(\tau)) = n_o \dot{r}_o\, d\tau'\, G(\tau - \tau') \tag{7.7}$$

et le flux de particules quittant la surface est donné par :

$$\left|\frac{dN}{d\tau}\right| = n_o \dot{r}_o \, G(\tau - \tau') \, V_t(\tau - \tau') \, d\tau'$$

La probabilité normée, de les trouver dans l'intervalle de vitesse $\dot{R}_o$, $\dot{R}_o + d\dot{R}_o$ est égale à :

$$V(\dot{R}_o, \tau - \tau') \, (V_t(\tau - \tau'))^{-1} \, d\dot{R}_o$$

La distribution de vitesse des particules réfléchies est alors :

$$\frac{N(\dot{R}_o)}{n_o \dot{r}_o} = d\dot{R}_o \int_{-\infty}^{\tau} V(\dot{R}_o, \tau - \tau') \exp - \left(\int_o^{\tau - \tau'} V_t(s) \, ds \right) d\tau'$$

$$= d\dot{R}_o \int_o^{\infty} V(\dot{R}_o, \lambda) \exp - \left(\int_o^{\lambda} V_t(s) \, ds \right) d\lambda \qquad (7.8)$$

Le nombre de particules par unité de surface dans le potentiel de surface à τ est obtenu à partir de (7.7) :

$$n_s(\tau) = n_o \dot{r}_o \int_{-\infty}^{\tau} G(\tau - \tau') \, d\tau = n_o \dot{r}_o \int_o^{\infty} G(\tau) \, d\tau = n_o \dot{r}_o \bar{\tau} \qquad (7.9)$$

Il est indépendant de τ puisque l'on est en régime permanent (flux entrant = flux sortant) et égal au produit du flux incident par le temps moyen de séjour.

La distribution de vitesse est l'information la plus fine que l'on puisse obtenir. A partir d'elle, on peut avoir aisément des grandeurs intégrales, deux d'entre elles étant particulièrement intéressantes :

- l'énergie moyenne des particules réfléchies $\bar{E}_D$ caractérisant globalement un échange d'énergie,

- le "lobe" de réémission dans l'espace : c'est le flux de particules réfléchies en fonction de l'angle de réflexion θ_r .

Soit θ_i l'angle d'incidence. En supposant la composante tangentielle de vitesse conservée, une particule de vitesse normale $\dot{R}_o$ sera émise dans la direction θ_r telle que

$$\operatorname{tg} \theta_r = \frac{|\dot{r}_o|}{\dot{R}_o} \sin \theta_i \qquad (7.10)$$

Leur nombre, pour un intervalle de vitesse $\dot{R}_o$, $\dot{R}_o + d\dot{R}_o$ est $N(\dot{R}_o)$ (7.8), soit pour une ouverture angulaire $d\theta_r$

$$N(\dot{R}_o) \frac{d\theta_r}{\sin^2 \theta_r} \qquad (7.11)$$

Comme l'on n'étudie que le mouvement normal à la surface, la distribution de vitesse dans une direction θ_r , est une Dirac et aucune particule n'est réfléchie en dehors du plan d'incidence.

VII.2 - Probabilité d'avoir simultanément x , $\dot{x}$, $\dot{R}_o$ - distribution de vitesse

Il est nécessaire d'obtenir cette probabilité, $p(x , \dot{x} , \dot{R}_o)$ afin d'exprimer les grandeurs écrites ci-dessus. $x(\tau)$ et $\dot{R}_o(\tau)$ sont donnés respectivement par les équations (7.1) et (3.19) $(j = 0)$. Dans ces expressions on exprime r_j et $\dot{r}_j$ en fonction des modes propres du cristal seul

$$r_j = \sum_k b_{jk} A_k \cos(\omega_k t + \varphi_k) \qquad \dot{r}_j = \frac{dr_j}{dt} \quad , \quad j \neq 0$$

A l'équilibre thermique (température T) on a les distributions :

$$\text{pro.}(A_k \omega_k) = \frac{1}{\Delta\sqrt{\pi}} \exp - \frac{(A_k \omega_k)^2}{\Delta^2} \, d(A_k \omega_k)$$

$$\text{pro}(\varphi_k) = \frac{d\varphi_k}{2\pi} \quad , \quad \Delta^2 = \frac{4 k_B T}{K} , \; \langle (A_k \omega_k)^2 \rangle = \frac{2 k_B T}{K}$$

La probabilité cherchée est donnée par :

$$p(x, \dot{x}, \dot{R}_o) = \int \cdots \int \pi_k \; pro(A_k \omega_k) \; \prod_{f_k} \frac{d f_k}{2\pi}$$

les limites d'intégration étant telles que x, $\dot{x}$ et $\dot{R}_o$ soient constants. La méthode de calcul employée est due à Markoff / 101 / et a été utilisée pour résoudre le même problème dans le cas de la chaîne linéaire /49/. On obtient après quelques calculs :

$$p(x, \dot{x}, \dot{R}_o) = \frac{dx\, d\dot{x}\, d\dot{R}_o}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{K}{k_B T}\right)^{3/2} (\det \Lambda)^{-1/2} \exp - \frac{K}{2 k_B T} \left(\widetilde{|t|} \, \|\Lambda\|^{-1} \, |t| \right) \tag{7.12}$$

$|t|$, $\|\Lambda\|$ étant les matrices $|t| = \begin{vmatrix} y - x \\ \dot{y} - \dot{x} \\ Y - \dot{R}_o \end{vmatrix}$, $\|\Lambda\| = \begin{vmatrix} A & \dot{A} & L \\ \dot{A} & C & P \\ L & P & F \end{vmatrix}$

$\det \Lambda$ = déterminant de $\|\Lambda\|$; y est donné en (7.1), $Y = x_D \ddot{G}_{00} + \dot{r}_o \dot{G}_{00}$

On a immédiatement :

$$\langle x(\tau) \rangle = y \qquad \langle \dot{x}(\tau) = \dot{y}(\tau) \qquad \langle \dot{R}_o(\tau) \rangle = Y$$

$$\langle x^2(\tau) \rangle = \frac{k_B T}{K} A + y^2 \;, \quad \langle \dot{x}^2(\tau) \rangle = \frac{k_B T}{K} C + \dot{y}^2 \;, \quad \langle \dot{R}_o^{\,2}(\tau) \rangle = \frac{k_B T}{K} F + Y^2$$

$$\langle x \dot{x} \rangle = \frac{k_B T}{K} \dot{A} + y \dot{y} \;, \quad \langle x \dot{R}_o \rangle = \frac{k_B T}{K} L + y Y \;, \quad \langle \dot{x} \dot{R}_o \rangle = \frac{k_B T}{K} P + \dot{y} Y$$

L'énergie* moyenne de la particule en interaction est alors calculée à partir de :

* Ep est ici une énergie

$$\langle E_p(\tau)\rangle = \frac{K}{2}\,\mu\,\langle \dot{R}_o^{\,2}(\tau)\rangle + \frac{K_o}{2}\,\langle x^2(\tau)\rangle$$

$$E_p(\tau) = \underbrace{k_B T\left[\frac{\mu}{2}F + \frac{\beta}{2}A\right]}_{\text{énergie cédée par le réseau}} + \underbrace{\frac{K}{2}\,\mu Y^2 + \frac{K_o}{2}\,y^2}_{\text{énergie provenant de l'énergie initiale de la particule}} \qquad (7.13)$$

A $\tau = 0$, $A = F = 0$, $y = x_D$, $Y = \dot{r}_o$

si bien que

$$\langle E_p(\tau = 0)\rangle = \frac{K}{2}\,\mu\,\dot{r}_o^{\,2} + \frac{K_o}{2}\,x_D^{\,2} = E_i + U_o$$

Deux intégrations successives fournissent les expressions analytiques de $V(\dot{R}_o, \tau)$ (7.5) et $V_t(\tau)$ (7.3).

Le calcul de la distribution de vitesse (7.8) ne peut être fait que par calcul numérique.

Les grandeurs A , C , F ... contenues dans $\|\Lambda\|$ sont des fonctions de corrélation particulière. Leur expression contient comme $\dot{C}_{jl}^{\alpha\alpha}$, définie en VI.2 : une infinité de termes. On les réduit de la même façon et l'on obtient par exemple :

$$A = \frac{1}{\beta} - \frac{1}{\mu}(G_{00} - G_{10})^2 + \|d^{-1}\|_{11}\,(\dot{G}_{00} - \dot{G}_{10})^2$$
$$+ (\dot{G}_{00} - \dot{G}_{10})\Big[\Big[(\varphi_{00} - \varphi_{10})\frac{1}{\mu}(1 + 2\beta\|d^{-1}\|_{11}) - 2\Big(\frac{\varphi_{10}}{\mu} - \varphi_{11}\Big)(1 + \beta\|d^{-1}\|_{11})\Big]$$
$$+ \frac{\beta^2}{\mu^2}\,\|d^{-1}\|_{11}\,(\varphi_{00} - \varphi_{10})^2 + \beta(1 + \beta\|d^{-1}\|_{11})\Big(\frac{\varphi_{10}}{\mu} - \varphi_{11}\Big)^2$$
$$- \frac{\beta}{\mu}(1 + 2\beta\|d^{-1}\|_{11})(\varphi_{00} - \varphi_{10})\Big(\frac{\varphi_{10}}{\mu} - \varphi_{11}\Big)$$

φ est définie au début du Chapitre IV.

La probabilité $p(x, \dot{x}, \dot{R}_o)$ et les quantités qui en découlent, soit $V(\dot{R}_o, \tau)$, $V_t(\tau)$ et la distribution de vitesse des particules réfléchies, s'expriment donc à l'aide :

- des paramètres de la collision μ , β , $\frac{E_i}{kT}$, $\frac{U_o}{kT}$

- d'une grandeur relative au cristal seul : c'est le terme se rapportant à l'atome 1 de la matrice inverse de la matrice dynamique, soit $\| d^{-1} \|_{11}$. Il est proportionnel à la moyenne quadratique du déplacement de cet atome

$$\langle r^2_{11} \rangle_T = \frac{k_B T}{K} \| d^{-1} \|_{11}$$

- des fonctions de Green G , leur primitive φ et leurs dérivées $\dot{G}$, $\ddot{G}$, du cristal avec particule en interaction, relatives à l'atome incident (indice 00), à l'atome du cristal avec lequel l'atome incident est en interaction directe (indice 11), et de la paire qu'ils forment (indice 10).

Ce résultats est très clair : la particule incidente ne ressent les effets du réseau que par le potentiel, soit par l'atome 1. Le réseau fixe les fréquences et l'amplitude des vibrations composant le mouvement des deux particules et sert de réservoir d'énergie.

VII.3 - Calcul des fonctions de Green d'indices 00 , 10 , 11

Les grandeurs définies ci-dessus sont calculables si l'on connaît les valeurs numériques des fonctions de Green d'indices 00 , 10 , 11. Ces valeurs seront calculées à l'aide des développements en série de fonctions de Bessel (voir IV.1) : il faut

donc déterminer les coefficients générateurs. Les relations (4.10) montrent qu'il suffit de déterminer un type de coefficient soit $\dot{a}_{00\,2p}$, $\dot{a}_{10\,2p}$, $\dot{a}_{11\,2p}$.

Pour cela on utilise, comme en IV.6, une méthode de perturbation qui permet d'exprimer ces coefficients en fonction des coefficients $\dot{a}^{0}_{11\,2p}$ de l'atome 1 du cristal seul. On a la relation entre matrice de Green :

$$(1 - g\,V)\,G = g$$

$$G^{-1} = \|\Lambda^2_{\cdot}\| - \|D\| \qquad g^{-1} = \|\Lambda^2_{\cdot}\| - \|d'\|$$

En effectuant les produits et en égalant terme à terme on tire des relations entre termes de matrice (voir Annexe VIII). On obtient par exemple :

$$1 - \beta\, g_{11} = G_{00}\left(g^{-1}_{00} - g_{11}\,\frac{\beta^2}{\mu} - \beta\, g^{-1}_{00}\, g_{11}\right)$$

On remplace chaque terme G ou g par son développement en coefficients générateurs soit (4.20)

$$G_{00} \text{ ou } g_{11} = \frac{4}{\Lambda^2_m}\,\frac{\rho}{1-\rho^2}\left(2\sum_{o}^{\infty}\rho^p\,\dot{a}_{00\,2p} \text{ ou } \dot{a}^{0}_{11\,2p} - 1\right)$$

$$g^{-1}_{00} = \Lambda^2 - \frac{\beta}{\mu} = \frac{\Lambda^2_m}{4}\,\frac{(\rho+1)^2}{\rho} - \frac{\beta}{\mu}$$

et l'on identifie les termes de même puissance en ρ . Cette opération fournit une relation récurrence :

$$\dot{a}_{00\,2p+2} = \frac{4}{\Lambda_m^2}\left[\left(\beta\frac{\mu+1}{\mu} - \frac{\Lambda_m^2}{2}\right)(\dot{a}_{00\,2p} - \dot{a}_{00\,2p-4}) - 2\beta\,\dot{a}_{00\,2p-2} + \frac{\Lambda_m^2}{4}\,\dot{a}_{00\,2p-6} + 2\beta\sum_{r=1}^{p-1}\dot{a}_{00\,2p-2r}\,(\dot{a}^0_{11\,2r} + 2\dot{a}^0_{11\,2r-2} + \dot{a}^0_{11\,2r-4}) + 2\beta\,(\dot{a}^0_{11\,2p-2} + \dot{a}^0_{11\,2p-4})\right]$$

$p \geqslant 3$

$$\dot{a}_{00,0} = 1\ ,\quad \dot{a}_{00,2} = \frac{2}{\Lambda_m^2}\,\frac{\beta}{\mu} - 1 \qquad \dot{a}_{00,4} = \frac{4}{\Lambda_m^2}\left(\frac{\beta}{\mu} + \beta - \frac{\Lambda_m^2}{2}\right)\dot{a}_{00\,2} + \frac{4}{\Lambda_m^2}\beta -$$

$$\dot{a}_{00,6} = \frac{4}{\Lambda_m^2}\left(\frac{\beta}{\mu} + \beta - \frac{\Lambda_m^2}{2}\right)\dot{a}_{00,4} + \frac{8}{\Lambda_m^2}\beta(1 + \dot{a}^0_{11,2})\dot{a}_{00,2} + \frac{8}{\Lambda_m^2}\beta \times$$

$$\dot{a}^0_{11,2} + \frac{2}{\Lambda_m^2}\left(2\beta - \frac{\beta}{\mu}\right) + 1$$

qui détermine complètement ces coefficients. Les coefficients $\dot{a}^0_{11\,2p}$ sont calculés en Annexe IX.

Des relations semblables sont obtenues pour les coefficients $\dot{a}_{10\,2p}$ et $\dot{a}_{11\,2p}$. Λ_m et $\|d^{-1}\|_{11}$ sont calculés en Annexe VIII. Les fonctions $\mathcal{G}$, G , $\dot{G}$, $\ddot{G}$ sont donc complètement déterminées.

VII.4 - Comportement pour $\tau \to \infty$

VII.4.1 - Modes normaux

Lorsqu'aucun mode de surface n'apparaît, on obtient les limites suivantes pour $\tau \to \infty$:

$$\langle x \rangle = \langle \dot{x} \rangle = \langle \dot{R}_o \rangle = 0 \qquad \langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{K} \frac{1}{\beta} \qquad \langle \dot{R}_0^2 \rangle = \frac{k_B T}{K} \frac{1}{\rho}$$

$$\langle E_p \rangle = k_B T$$

qui sont les valeurs d'équilibre thermique, conformément au résultat général. La particule a transféré toute son énergie initiale au réseau et reçoit en moyenne de celui-ci une énergie égale à $k_B T$. Si la particule arrive dans cet état, on dira qu'elle est capturée. Pour un ensemble de particules capturées, le flux de désorption calculé est alors stationnaire et s'écrit en revenant en temps réel :

$$V_t = -\frac{1}{N}\frac{dN}{dt} = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{K_o}{M_o}\right)^{1/2} e^{-U_o/k_B T} \qquad (7.14)$$

On reconnaît l'expression usuelle de la "vitesse de désorption". La définition de la capture que nous donnons correspond à celle qui est communément admise et présente l'avantage de préciser cette notion.

Toujours pour un ensemble de particules capturées, la distribution de vitesse calculée, ramenée en temps réel, est une Maxwellienne unidimensionnelle, donnant la distribution dans une direction

$$\frac{V(R'_o, t \to \infty)}{V_t} = \frac{M_o}{k_B T} R'_o \, e^{-M_o R_o'^2 / 2 k_B T} \, dR'_o \qquad (7.15)$$

L'énergie moyenne de flux est égale à $k_B T$, correspondant à la composante de vitesse normale à la surface.

Les expressions (7.14) et (7.15) indiquent que les seules approximations faites dans cette étude, soit au paragraphe VII.1, sont légitimes. La limite $t \to \infty$ est une limite mathématique. Physiquement, on peut admettre qu'elle est atteinte lorsque par exemple :

$$\frac{V_t(\tau = \tau_\infty) - V_t(\infty)}{V_t(\infty)} \quad \text{ou} \quad \frac{\langle E_p(\tau = \tau_\infty)\rangle - k_B T}{k_B T} \lesssim 5.10^{-4}$$

On définit ainsi de façon un peu arbitraire, un temps τ_∞ que l'on pourra déterminer (par calcul numérique). Dans ces conditions, les particules en interactions à $\tau = \tau_\infty$ sont considérées comme capturées.

$\mathcal{G}(\tau_\infty)$ sera le coefficient de capture ; $V_t(\tau_\infty)$ sera pratiquement égal à l'expression (7.14). De ce fait, le nombre de particules en interaction n_s, par unité de surface, en régime permanent, donné par (7.9) se décompose en :

$$n_s = n_o \dot{r}_o \left[\int_o^{\tau_\infty} \mathcal{G}(\tau)\, d\tau + \underbrace{\mathcal{G}(\tau_\infty)\, \overline{\tau}_c}_{\text{fraction capturée}} \right]$$

avec $\overline{\tau}_c = [V(\tau_\infty)]^{-1}$ que l'on a coutume d'appeler temps de "collage". Le temps moyen de séjour $\overline{\tau}$ (7.6) se décompose de même en

$$\overline{\tau} = \int_o^{\tau_\infty} \mathcal{G}(\tau)\, d\tau - \mathcal{G}(\tau_\infty)\, \tau_\infty + \mathcal{G}(\tau_\infty)(\tau_\infty + \overline{\tau}_c)$$

$$\overline{\tau} = (1 - \mathcal{G}(\tau_\infty))\, \overline{\tau}_i + \mathcal{G}(\tau_\infty)\, (\tau_\infty + \overline{\tau}_c)$$

$\overline{\tau}_i$ temps moyen d'interaction de particules non capturées,

$\tau_\infty + \overline{\tau}_c$ temps de séjour de particules capturées, somme du temps nécessaire à la thermalisation et du temps moyen de séjour dans l'état capturé.

VII.4.2 - Apparition d'un mode localisé dû à la particule en interaction

Un seul mode peut exister dans ce modèle. On a vu que le système est hors équilibre thermique. Il suffit pour illustrer ce point d'écrire l'expression de quelques valeurs moyennes, par exemple :

$$\langle \dot{R}_o(\tau)\ \tau \to \infty \rangle = \dot{r}_o\, B_{0L}^2 \left(1 + \frac{U_o}{E_i}\, \Lambda_L^2\, \frac{\nu}{\beta}\right)^{1/2} \sin(\Lambda_L \tau - \varphi)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{1}{\Lambda_L} \left(\frac{E_i}{U_o}\, \frac{\beta}{\mu}\right)^{1/2} \qquad (7.16)$$

$$\langle x(\tau) \rangle = x_D \left(B_{0L}^2 - \sqrt{\mu}\, B_{0L}\, B_{1L}\right) \left(1 + \frac{E_i}{U_o}\, \frac{\beta}{\mu}\, \frac{1}{\Lambda_L^2}\right)^{1/2} \cos(\Lambda_L \tau - \varphi) \qquad (7.17)$$

Toutes les valeurs moyennes fluctuent dans le temps. Leur amplitude, et pour les valeurs quadratiques le niveau moyen dépendent notamment de E_i , U_o et $\langle r_{11}^2 \rangle_T$. Dans ces conditions, il ne peut y avoir capture. Physiquement, celle-ci se produira par l'intervention des effets d'anharmonicité qui introduisent un couplage notamment entre le mode localisé et les modes de volume. Le modèle utilisé ici, ne prenant pas ces effets en compte, ne peut la décrire. Par conséquent, la collision ne sera bien décrite par ce modèle et dans ce cas, que si le temps de séjour moyen $\bar{\tau}$ (7.6) est nettement inférieur au temps de relaxation des effets d'anharmonicité.

L'énergie (+) moyenne du mode localisée, indépendante du temps $\langle E_L \rangle_T$ est une somme de trois termes :

- Une part provenant de l'énergie cinétique de la particule

$$\langle E_L \rangle_T^{(c)} = E_i\, B_{0L}^2 \qquad \text{(équation 5.1)}$$

- Une part provenant de l'énergie potentielle de la particule incidente

$$\langle E_L \rangle_T^{(p)} = \frac{\mu}{\beta}\, B_{0L}^2\, \Lambda_L^2 \left(U_o - \frac{K_o}{2} \langle r_{11}^2 \rangle_T\right) + \frac{\beta}{\Lambda_L^2} \left[\left(B_{0L} - \sqrt{\mu}\, B_{1L}\right)^2 \frac{K_o}{2\mu} \langle r_{11}^2 \rangle_T - \frac{1}{\sqrt{\mu}}\, B_{1L} \left(B_{0L} - \sqrt{\mu}\, B_{1L}\right) \frac{k_B T}{2}\right] \qquad \text{(équation 5.9)}$$

(+) il s'agit bien ici de l'énergie réelle.

- Une part provenant de l'énergie thermique du cristal

$$k_B T (1 - B_{0L}^2) \qquad \text{(équation 5.7)}$$

B_{0L} étant inférieur à 1 mais étant croissant avec Λ_L, l'énergie de la particule incidente $U_o + E_i$ se concentre de plus en plus dans le mode localisé lorsque Λ_L croît et celui-ci prend de moins en moins d'énergie au cristal. De ce fait le niveau moyen de l'énergie de la particule en interaction $\langle E_p \quad \tau \to \infty \rangle_T$ croît avec Λ_L.

Il est donc intéressant de voir vers quelles valeurs tendent ces grandeurs lorsque Λ_L est très grand. Pour cela à μ fixe on fait croître β. Les valeurs de Λ_L, B_{0L} et B_{1L} sont alors calculés en écrivant que seuls les atomes 0 et 1 subissent l'influence du mode localisé ; pour ce mode les atomes du cristal, excepté 1, sont fixes (paragraphe V.3). On obtient (Annexe VIII) :

$$\Lambda_L^2 = \frac{\beta}{\mu} + \beta \qquad B_{0L} = (1+\mu)^{-1/2} \qquad B_{1L} = -\left(\frac{\mu}{1+\mu}\right)^{1/2}$$

et on calcule les valeurs suivantes pour $\langle E_L \rangle_T$ et $\langle E_p , \tau \to \infty \rangle_T$

$$\langle E_L \rangle_T = U_o + \frac{E_i}{1+\mu} + \frac{3}{2} k_B T \frac{\mu}{1+\mu}$$

$$\langle E_p \rangle_{\substack{T \\ \tau \to \infty}} = (U_o + \frac{E_i}{1+\mu}) \frac{1 + \mu \cos^2 (\Lambda_L \tau - \varphi)}{1+\mu} + k_B T \frac{\mu}{(1+\mu)^2} \times \left[\left[1 + \frac{\mu}{2} (1 + \sin^2 \Lambda_L \tau) \right]\right]$$

La valeur de B_{0L} obtenue est sa valeur maximum, celle de B_{1L} la valeur minimum. La quantité d'énergie cinétique et potentielle transférée au mode de surface est maximum tandis que la quantité d'énergie thermique prise par ce mode

est minimum. L'énergie de la particule dans le potentiel $\langle E_p \rangle_T$ atteint sa valeur la plus élevée proche de $U_o + E_i$ soit le niveau d'énergie de la particule libre. Toutes ces quantités ne dépendent plus des constantes de force ; seul le rapport μ fixe la répartition des énergies. Par conséquent, pour un couple gaz solide donné, la collision ne pourra jamais être totalement élastique : il y aura toujours un échange d'énergie qui sera minimum pour β très grand. On peut, dans ce cas, l'évaluer en remarquant que la quantité

$$\langle x^2 \; \tau \to \infty \rangle_T - (\langle x \; \tau \to \infty \rangle)^2 = \frac{k_B T}{K} \; \frac{\sin^2 \Lambda_L \tau}{\Lambda_L^2}$$

est très faible. Λ_L étant très grand, le système adopte très rapidement le comportement décrit par les équations obtenues en faisant tendre τ vers l'infini, et l'on peut alors admettre que la particule retourne en phase gazeuse lorsque, pour la première fois $\langle x(\tau) \rangle_T = x_D$ soit d'après (7.17) :

$$(1 + \frac{E_i}{U_o} \; \frac{\beta}{\mu} \; \frac{1}{\Lambda_L^2})^{1/2} \cos(\Lambda_L \bar{\tau}_m - \varphi) = 1$$

$$\bar{\tau}_m = \frac{2}{\Lambda_L} (\pi - \text{arctg} \; \frac{\Lambda_o}{\Lambda_L} \; \sqrt{\frac{E_i}{U_o}} \;), \quad \Lambda_o^2 = \frac{\beta}{\mu} \tag{7.18}$$

La distribution de vitesse des particules diffusées étant égale à leur distribution dans le potentiel à $\tau = \bar{\tau}_m$ (approximation soudaine) le calcul de la vitesse moyenne et de la vitesse quadratique moyenne de flux est aisé. On obtient :

$$\frac{\langle \dot{R}_\varphi \rangle_T}{|\dot{r}_o|} = \frac{1}{1+\mu} \left[1 + \frac{k_B T}{2 E_i} \; \mu \; (2 + \mu - \alpha_i) \right] \tag{7.19}$$

$$\frac{\langle \dot{R}_\varphi^2 \rangle_T}{|\dot{r}_o|^2} = \frac{\bar{E}_D}{E_i} = \frac{1}{(1+\mu)^2} + \frac{3}{2} \; \frac{\mu}{(1+\mu)^2} \; \frac{k_B T}{E_i} \; (2 + \mu - \alpha_i) \tag{7.20}$$

$\bar{E}_D$ est l'énergie moyenne transportée par le flux de particules diffusées, $|\dot{r}_o|$ la valeur absolue de la vitesse de la particule incidente et

$$\alpha_i = 4 \frac{E_i}{U_o} \frac{1}{1+\mu} \left(1 + \frac{E_i}{U_o} \frac{1}{1+\mu}\right)^{-2}$$

qui est compris entre 0 et 1. α_i variant donc peu avec E_i, l'énergie moyenne des particules diffusées est proportionnelle à $\frac{k_B T}{E_i}$.

La largeur de la distribution rapportée à la vitesse $\dot{r}_o$ est donnée par

$$\frac{\langle R_\varphi^2 \rangle_T - \langle R_\varphi \rangle_T^2}{|\dot{r}_o|^2} = \frac{k_B T}{2 E_i} \frac{\mu}{(1+\mu)^2} (2+\mu-\alpha_i) \left[1 - \frac{k_B T}{2 E_i} \frac{\mu}{(1+\mu)} (2+\mu-\alpha_i) \right] \qquad (7.21)$$

expression qui montre que :

- la distribution s'élargit lorsque T croît. Par la correspondance $\dot{R}_o \longrightarrow \theta_r$ (7.10), le lobe de flux doit s'élargir ce qui signifie que l'amplitude de son maximum décroît : on retrouve bien le comportement du régime appelé quasi-élastique ;

- la distribution et donc le lobe de flux se resserrent lorsque E_i croît. Ceci est conforme aux résultats expérimentaux rappelés dans l'introduction tout au moins pour des valeurs de E_i pas trop élevées.

Il est alors intéressant de pouvoir apprécier la valeur de E_i au-delà de laquelle le modèle n'est plus applicable. On se rend compte intuitivement que lorsque l'énergie cinétique de la particule incidente croît le déplacement maximum de l'atome 1 au cours de la collision r_{1m} doit croître aussi. S'il devient important il devient indispensable d'introduire dans les potentiels entre atomes des termes anharmoniques (r^3, r^4 ....). Par conséquent, on obtiendra une valeur limite de E_i en écrivant

que r_{1m} doit rester inférieur à une valeur r_{1a} . L'ordre de grandeur de ce déplacement maximum sera donné par le déplacement quadratique moyen de l'atome 1 dans l'approximation harmonique.

Comme ci-dessus et pour β grand on peut raisonner sur la valeur moyenne $\langle r_1(\tau) \rangle$ donnée par

$$\langle r_1(\tau) \rangle = x_D \frac{\mu}{1+\mu} \left(1 + \frac{E_i}{U_o} \frac{1}{1+\mu}\right)^{1/2} \cos(\Lambda_L \tau - \varphi)$$

E_i étant grand par rapport à U_o la condition $r_{1m} < r_{1a}$ fournit l'inégalité :

$$E_i < \frac{1}{2} K_o (r_{1a})^2 \frac{(1+\mu)^3}{\mu^2} \qquad (7.22)$$

μ étant petit et β grand, soit K_o élevé, on voit que le modèle peut rester valable pour des valeurs élevées de l'énergie cinétique E_i .

CHAPITRE VIII

RESULTATS NUMERIQUES ET COMPARAISON AVEC DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après avoir déterminé l'énergie moyenne des nouveaux phonons (ch. V) l'on a pu tirer des informations qualitatives concernant l'échange d'énergie entre la particule et le solide, valables quel que soit le type de cristal considéré. L'application des conditions de retour en phase gazeuse de la particule (ch. VII) nous a permis de confirmer et préciser ces informations en utilisant un modèle de cristal cubique simple, et nous a donné les éléments permettant de calculer les grandeurs intéressantes notamment la distribution de vitesse des particules diffusées. En utilisant cette possibilité de calcul, par conséquent en restant dans le cadre de ce modèle particulier, l'on se propose, dans ce dernier chapitre, de :

- préciser quantitativement l'influence de la position du mode supplémentaire ajouté par la particule en intéraction, par rapport à la bande de fréquence du cristal. Ceci illustrera les conclusions du chapitre V.

- comparer entre eux résultats de calcul et résultats expérimentaux en ce qui concerne la diffusion par les cirstaux métalliques. Pour celà l'on comparera les lobes de réflexion dans le plan d'incidence. Ces restrictions sont imposées à la fois par des considérations théoriques et expérimentales. En effet d'une part, le modèle et le formalisme adoptés excluent la description du phénomène de diffraction ; de plus le modèle impose exclusivement la diffusion des particules dans le plan d'indicence, leur distribution de vitesse étant pour chaque direction une fonction δ . D'autre part les informations expérimentales dont on dispose se rapportent presque exclusivement au flux de diffusion dans le plan d'incidence, les mesures hors de ce plan étant très rares et les déterminations expérimentales de distribution

de vitesse, peu nombreuses, étant limitées à la mesure de leurs deux premiers moments (voir tableau II).

De ce fait, dans cette deuxième partie, l'on comparera successivement les lobes de diffusion dans le plan d'incidence des gaz rares (He-Ne-Ar) par l'Argent (33) (30) (34) (35) (36), le Platine (26) (31) et le Cuivre (24). Ceci permettra de couvrir une large étendue de variation des paramètres importants (T_s, E_i, θ_i, μ).

Les résultats sont évidemment obtenus par calcul numérique. Il est nécessaire avant d'aborder ces deux points, d'indiquer comment sont fixées les valeurs des paramètres. Notons que toutes les courbes présentées (lobes ou distributions) sont normées (aire unité)

VIII.1 - Valeurs numériques des paramètres - méthode de comparaison

Afin de calculer la distribution de vitesses normales et ensuite le lobe de réflexion il est nécessaire d'attribuer une valeur numérique aux paramètres suivants : $\mu = \frac{Mo}{M}$, T_s, θ_i, E_i, U_o, χ, $\beta = \frac{K_o}{K}$.

Pour une expérience déterminée les valeurs de μ T_s et θ_i sont fixées sans ambiguité. Il en est de même de E_i si le faisceau incident est quasi monoénergétique ; s'il est Maxwellien l'on attribuera à E_i la valeur $2\, k_B\, T_G$ ou T_G est la température de la source qui l'a généré. La valeur introduite dans le calcul numérique est bien entendu l'énergie normale $E_{iN} = E_i\, (\cos \theta_i)^2$.

Les mesures d'énergie de liaison des gaz rares sur les métaux sont peu nombreuses et assez dispersées. Toutefois, l'origine des forces mises en jeu (Van der Waals) et ces quelques résultats, permettent d'estimer les limites entre lesquelles la valeur de U_o doit se situer.

L'on peut ainsi estimer que pour la liaison :

He - métal	$U_o < 350$ cal/mol
Ne - métal	$300 < U_o < 900$ cal/mol
Ar - métal	$800 < U_o < 1500$ cal/mol

L'on verra que cette valeur a en fait peu d'influence sur la forme du lobe calculé tant que le coefficient de capture est faible soit en tout cas, lorsque l'on est en présence d'un mode localisé.

χ est lié à la nature du cristal étudié. Il est égal au rapport de la vitesse transverse et longitudinale du son, soit :

$$\chi = \frac{C_{44}}{C_{11}}$$

L'on obtient ainsi les valeurs :

Ag $\chi = 0,37$, Cu $\chi = 0,447$

L'on adoptera uniformément la valeur 0,4 qui par ailleurs place bien les singularités du spectre de fréquence du cristal cubique simple par rapport au même spectre déterminé par diffusion de neutrons en ce qui concerne le cuivre (fig. 7). L'on adoptera aussi la même valeur pour le Platine, le coefficient de Poisson de ce corps étant pratiquement égal à celui des deux autres métaux considérés.

La fréquence maximum du cristal étant donné par :

$$\omega_m^2 = 4 \frac{K}{M} (1 + 2\chi)$$

la relation $\hbar\omega_m = k_B \theta_D$, θ_D température de Debye du cristal, fixe la valeur de K.

Il reste à fixer la valeur de K_0 ou β qui fixe la portée du potentiel (x_D) et la pente de sa partie répulsive. Afin d'attribuer à β une valeur raisonnable, on le considère dans un premier temps comme un paramètre ajustable : tous les autres paramètres étant fixés par les conditions d'une expérience, l'on calcule le lobe de diffusion pour différentes valeurs de β. L'on choisit la valeur qui donne le meilleur accord avec le résultat expérimental.

Gardant alors β constant, l'on compare les résultats de calcul à des résultats expérimentaux correspondant à des valeurs différentes de T_s, θ_i ou E_i. Si la comparaison est satisfaisante l'on calcule la distance d'équilibre dans l'état absorbé, en déterminant le potentiel de Lennard-Jones qui donnerait la même pente que le potentiel harmonique sur leurs parties répulsives au point $U = U_o$. Si X est cette distance l'on a :

$$X = 13,4\ x_D$$

Etant donné la manière dont elle est obtenue cette valeur n'est qu'approximative.

VIII.2 - Influence de la position du mode supplémentaire par rapport à la bande de fréquence - variation de β :

Nous nous plaçons pour celà dans les conditions expérimentales de la référence 33, soit la diffusion de l'Hélium par la face (111) de l'Argent ($U_o = 300$ cal/mol $= 1,31.10^{-2}$ ev, $E_i = 0,007$ ev, $\theta_i = 77$, $T_s = 550°K$). Un mode localisé apparaissant pour $\beta > 0,25$ l'on fait varier ce paramètre de 0,03 à 10. La figure 17 donne les distributions de vitesse calculées des particules réfléchies, en fonction du rapport $\frac{V_r}{V_i}$ (V_r vitesse de particules réfléchies, V_i vitesse de particules du faisceau incident monocinétique), pour chaque valeur de β ainsi que les valeurs calculées du temps moyen de séjour $\bar{\tau}$ (voir 7.6) et de l'énergie moyenne $\bar{E}_D$ des particules diffusées. L'énergie normale des particules incidentes, qui donne la vitesse V_i utilisée dans le calcul, est égale à 8 cal/mol ($3,5.10^{-4}$ ev).

L'on constate en passant de $\beta = 0,03$ à 0,1 un déplacement du maximum de la distribution vers les grandes vitesses ainsi qu'un élargissement de celle-ci. L'échange d'énergie particule cristal croît. β croissant ensuite, l'effet inverse se produit. Les distributions les plus resserrées et dont le maximum est situé le plus près de la valeur $\frac{V_r}{V_i} = 1$, sont obtenues pour les plus fortes valeurs de β soit lorsqu'un mode localisé de haute fréquence apparaît. Dans ce cas, l'on obtiendra donc un minimum d'échange entre la particule et le cristal ce qui confirme quantitativement les conclusions du paragraphe V3. De plus, une augmentation de β au dessus de la valeur 3, n'apporte qu'une très légère modification à la distribution. L'on est donc pour cette valeur très près du minimum d'échange d'énergie prévu théoriquement pour β infini (voir V3 et VII.4.2). Ceci est confirmé par les valeurs de B_{0L} et B_{1L} que l'on trouve égales respectivement à 0,98085 , -0,19473 pour $\beta = 3$ et 0,98199 , -0,18889 pour β infini . Incidemment l'on remarquera, que le temps de collision est de l'ordre de 10^{-13} secondes dans la zone de mode localisé. De ce fait les effets d'anharmonicité n'auront pas la possibilité d'intervenir dans le phénomène. Le modèle de ce point de vue est auto-cohérent.

Les résultats exposés ci-dessus seront physiquement mieux compris en examinant les valeurs prises par la quantité

$$\sum_{K_N, \Omega_K = \Omega = Cte} (B_{oK})^2 = A_{oo}(\Omega) \qquad 0 < \Omega < \Omega_m$$

somme dans l'ensemble des modes normaux du carré de l'amplitude B_{oK}, pour une valeur bien déterminée de la fréquence Ω. Elle est calculée à l'aide des coefficients $\dot{a}_{002p}$ par l'expression (4.34). Comme elle est égale à

$$\frac{1}{\pi} \mathcal{J} (G^-_{oo}(\Omega)_N = \sum_{K_N} \frac{(B_{oK})^2 \varepsilon}{(\Omega^2 - \Omega^2_K)^2 + \varepsilon^2}$$

$$\varepsilon \longrightarrow 0$$

elle sera de la forme

$$\frac{\Gamma^2}{(\Omega^2 - \Omega_o^2)^2 + \Gamma^4} \qquad (8.1)$$

Ω_o étant certainement liée à la fréquence "ajoutée" par l'interaction de la particule. Rappelons que la fonction de Green dépendante du temps, correspondant aux modes normaux seuls, s'écrit :

$$(G_{oo}(\tau))_N = \sum_{\Omega = 0}^{\Omega_m} \frac{\sin(\Omega\tau)}{\Omega} A_{oo}(\Omega)$$

et que de ce fait (équation 3.19)

$$-\langle R_o(\tau) \rangle = \sum_{\Omega = 0}^{\Omega_m} \left(x_D \cos(\Omega\tau) + \dot{r}_o \frac{\sin(\Omega\tau)}{\Omega}\right) A_{oo}(\Omega)$$

$$+ \left(x_D \cos(\Omega_L \tau) + \dot{r}_o \frac{\sin(\Omega_L \tau)}{\Omega_L}\right) B^2_{oL} \qquad (8.2)$$

$A_{oo}(\Omega)$ est donc "l'amplitude d'oscillation" de la position moyenne de la particule, pour tous les modes normaux de fréquence Ω. Elle caractérise le couplage particule réseau en ce qui les concerne.

La figure 18 donne les graphes de cette fonction pour différentes valeurs de β inférieures à 0,25, placés par rapport au spectre de fréquence du cristal. L'on voit que pour chaque valeur de β, $A_{oo}(\Omega)$ a la forme d'un pic, forme qui est compatible avec l'expression (8.1). Pour $\beta < 0,12$ chaque pic est centré sur la valeur $\Omega_o = (\frac{\beta}{\mu})^{1/2}$ qui est égale à la fréquence d'oscillation de la particule lorsque l'atome 1 est fixe c'est-à-dire lorsque la particule est découplée du réseau. Le couplage avec celui-ci introduit des amplitudes sur les fréquences voisines, amplitudes décroissantes lorsqu'on s'éloigne de la fréquence centrale Ω_o. Pour $0,12 < \beta < 0,25$ les pics ne sont plus centrés sur cette valeur du fait certainement de la proximité de la fréquence de coupure. Ils sont centrés sur une valeur plus élevée, plus proche de $(\frac{\beta}{\mu} + \beta)^{1/2}$ dont le carré est égale à :

$$\text{Tr } \|D\| - \text{Tr } \|d\| = \sum_K \Omega^2_K - \sum_k \omega^2_k$$

sont approximativement sur la fréquence "ajoutée" par l'interaction de la particule.

L'introduction d'une forme littérale de $A_{oo}(\Omega)$ dans (8.2) permet par intégration sur Ω d'avoir une expression approchée de $< R_o(\tau) >$.
L'on prend pour celà

$$A_{oo}(\Omega) = \frac{\Omega^2 \Gamma^2}{(\Omega^2 - \Omega_0^2)^2 + \Gamma^4}$$

afin que cette grandeur tende vers zéro avec Ω de la même façon que le spectre de fréquence du cristal. Elle est alors représentée par un pic centré sur Ω_o d'amplitude $\frac{\Omega_o^2}{\Gamma^2}$ et de largeur à mi-hauteur $\frac{\Gamma^2}{\Omega_o^2} = \lambda$, si $\frac{\Gamma^2}{\Omega_o^2}$ est inférieur à $\frac{1}{3}$ ce qui est toujours le cas de figure. Son amplitude étant très faible au delà de Ω_m tout au moins lorsque β est inférieur à ou voisin de 0,1 l'on peut approximer le résultat en intégrant de 0 à $+\infty$.

B_{0L} étant dans ce cas nul, l'on obtient :

$$< R_0(\tau) > = \left[x_D \sin(\theta - a\tau \sin\theta) + \dot{r}_o \, a^{-1} \sin(a\tau \sin\theta) \right] \frac{\exp - \frac{\Omega_o \tau \lambda}{2}}{\sin\theta}$$

$$a = \Omega_0 (1 + \lambda^2)^{1/4} \qquad \sin\theta = \frac{1}{\sqrt{2}} \qquad \frac{(\Omega_o^2 + a^2)^{1/2}}{a^2}$$

Le mouvement de la position moyenne est donc oscillatoire amorti de pseudo période

$$\frac{2\pi}{a \sin\theta} \neq \frac{2\pi}{\Omega_o (1 + \frac{1}{8}\lambda^2)}$$

et de décrement $\frac{2}{\Omega_o \lambda}$

Par conséquent, la particule atteindra rapidement sa position d'équilibre lorsque β est au voisinage de 0,1. La fréquence Ω_o tombe dans une région où le spectre de fréquence est dense ; le couplage particule réseau est fort et l'échange d'énergie peut être important. C'est bien ce que traduit en détail la distribution de vitesse calculée (voir courbe 2, figure 17).

A l'inverse la particule oscillera pendant un temps très long avant d'atteindre l'équilibre lorsque Ω_o tombe près de la fréquence de coupure ($0,20 < \beta < 0,25$) ou dans une région où le spectre de fréquence est peu dense ($\beta < 0,05$).

Dans le premier cas Ω_o est située très près de la limite d'apparition du mode localisé cas dans lequel la particule n'atteint jamais l'équilibre. Il n'y aura donc certainement pas de discontinuité brutale sur la distribution de vitesse au passage de cette limite. Dans le second cas, la particule est couplée au réseau par l'intermédiaire des basses fréquences dont la densité est faible. L'échange d'énergie particule réseau est lent, tout en ayant la possibilité d'être complet, et les particules retourneront en phase gazeuse en ayant échangé peu d'énergie : c'est bien ce que montre la distribution de vitesse (comparer cas 1 et 2, figure 17). Toutefois, l'énergie E_{iN} étant ici très faible l'effet est peu accusé, car il suffit que la particule perde peu d'énergie au cours de la première oscillation pour qu'elle rencontre au retour la barrière de potentiel et soit donc contrainte à exécuter une seconde oscillation... L'on devrait donc dans ce cas, obtenir une distribution de vitesse caractéristique d'une collision quasi élastique lorsque E_{iN} est plus élevée : c'est bien ce que l'on constate sur la figure 19.

Les valeurs de $A_{oo}(\Omega)$ sont données par la figure 20, dans le cas d'apparition d'un mode localisé. Sur cette figure, comparativement à la figure 18 (modes normaux) l'échelle des ordonnées est très dilatée (facteur 100). La forme de cette fonction est semblable à celle du spectre de fréquence. L'on constate toutefois une diminution importante du couplage avec les modes normaux dès que l'on entre dans le domaine des modes localisés ($\beta = 0,26$) ce que traduit la distribution de vitesse (comparer courbes 2 et 3 fig. 17). β croissant le couplage diminue mais atteint une limite inférieure que caractérise la faible différence entre les courbes obtenues pour $\beta = 3$ et 10, ce qui se traduit logiquement par des distributions de vitesse plus "élastiques" que les précédentes et peu différenciées entre elles (courbes 5 et 6 fig. 17). Ce résultat confirme la supposition que l'on a faite au paragraphe V.3, à savoir que pour des valeurs de β élevées, la particule en interaction et les atomes du cristal avec lesquels elle est directement liée ressentent seuls l'influence des modes localisés dans leur mouvement. Ainsi en écrivant que le centre de gravité des atomes 0 et 1 reste fixe pour ce mode l'on a obtenu la valeur maximale limite de B_{oL} égale à $(1+\mu)^{-1/2}$ (VII.4.2). Comme l'on a toujours :

$$B_{oL}^2 + \sum_{K_N} (B_{oK})^2 = 1 \qquad (8.3)$$

la fonction $A_{oo}(\Omega)$ doit tendre vers une "limite inférieure" lorsque β croît et telle que :

$$\sum_{\Omega=o}^{\Omega_m} A_{oo}(\Omega) = \frac{\mu}{1+\mu}$$

ce qui est bien le cas : pour $\beta = 3$ cette somme vaut 0,0379 la valeur limite étant égale à 0,0359. Cette somme caractérise donc l'importance du couplage entre la particule et tous les modes normaux. Elle varie bien entendu en sens inverse de B_{oL}^2 qui caractérise le couplage de la particule au mode localisé. Elle donne la proportion d'énergie thermique $k_B T_s$ contenue dans ce mode (voir 5.7).

Pour $\beta = 3$, donc au voisinage de la limite inférieure, les distributions de vitesse se ressèrent et se centrent sur la valeur $\frac{v_r}{v_i} = 1$ lorsque E_{iN} croît (fig. 21). Ceci confirme les conclusions tirées des équations (7.19) et (7.20) établies en supposant que la particule retourne en phase gazeuse lorsque en valeur moyenne elle a effectué un

aller et retour dans le potentiel. Cette approximation sera appelée dans ce qui suit approximation de la distance moyenne (ADM).

L'on constate donc que l'on obtiendra des résultats caractéristiques d'un régime de collision quasi élastique pour des valeurs de β très faibles ou très élevées, cas pour lesquels le couplage aux modes normaux est complet l'échange d'énergie étant très lent (β faible), ou très réduit β élevé. La diffusion de l'Hélium par l'Argent étant quasi élastique, la comparaison avec les résultats expérimentaux permettra de supprimer l'alternative.

VIII.3 - Diffusion par l'Argent (111)

VIII.3.1 - Hélium - Avec les valeurs des paramètres utilisées ci-dessus, la valeur de β donnant la meilleure forme de lobe, comparée au résultat expérimental de Subbarao et Miller (33) est $\beta = 3$ (fig. 22, courbe 1). Faisant ensuite croître E_i l'on obtient les résultats des figures 22 (courbe 2) et 23.

L'on constate que la partie inélastique du lobe est bien rendue par le calcul, le maximum étant notamment bien situé. Par contre le pic spéculaire que l'on peut supposer être élastique est absent du résultat calculé. L'on voit toutefois qu'il commence à apparaître lorsque la composante normale de l'énergie incidente n'est plus très faible soit $E_{iN} = 76$ cal/mol. (fig. 23) conformément à l'évolution des distributions de vitesse indiquée ci-dessus (fig. 21). Afin de vérifier dans quelle mesure cette amélioration se confirme l'on compare maintenant aux données expérimentales de Sau et Merrill (30). La température T_s est dans ces conditions plus basse (296°K), le faisceau incident est Maxwellien $(E_i)_M = 296$°K. La figure 24 montre qu'alors la totalité du lobe est mieux décrite. Toutefois les données expérimentales étant obtenues à partir d'un faisceau Maxwellien, le lobe expérimental donné par un faisceau monocinétique devrait être plus étroit. L'on constate donc que le modèle surestime l'échange d'énergie normal, conduisant à des lobes trop larges.

Le calcul fournit les valeurs de différentes grandeurs intéressantes qui sont rassemblées dans le tableau III. Elles suggèrent les remarques suivantes :

- la distance moyenne $\bar{l}$ parcourue par la particule parallèlement à la surface au cours de l'interaction est faible, inférieure à la plus courte distance entres atomes

d'Argent (2,88 Å). Elle est obtenue en effectuant le produit $v_i \sin\theta_i \bar{\tau}$.

- le temps moyen de séjour $\bar{\tau}$ égal au temps moyen d'interaction $\bar{\tau}_i$ (le coefficient de capture est nul) est très faible comme nous l'avons déjà indiqué. Il est toutefois deux fois plus grand que le temps τ_m calculé à l'aide de l'approximation de la distance moyenne (7.18). La dispersion des particules autour de la distance $< x(\tau) >$ doit donc conduire à un temps d'interaction plus élevé. Cette approximation n'est donc pas bonne pour calculer cette grandeur.

- elle fournit une relation linéaire entre $\frac{\bar{E}_D}{E_{iN}}$ et $\frac{k_B T_s}{E_{iN}}$ (7.20) tant que α_i ne varie pas beaucoup avec E_{iN}, ce qui est bien vérifié ici pour $E_{iN} \geqslant 76$ cal/mol ($0,6 < \alpha_i < 1$). L'on voit (fig. 25) que les valeurs exactes calculées vérifient bien une telle relation. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue sont respectivement égales à 0,94 et 0,1 , les valeurs calculées par 7.20 étant elles égales à 0,930 et 0,105 ($\alpha_i = 1$). Pour le calcul de $\bar{E}_D$ l'approximation de la distance moyenne est donc valable, tout au moins dans le cas envisagé.

- la distance d'équilibre calculée est de 1,073 Å. Elle est environ deux fois plus faible que la distance de plus courte approche He-Ag assimilée à la somme des rayons atomiques des deux atomes (0,93 + 1,44 = 2,37 Å). La valeur obtenue n'est donc pas bonne ce qui n'est pas surprenant si l'on considère d'une part que le modèle adopté n'est qu'une représentation simplifiée du phénomène et d'autre part que le phénomène de diffusion est certainement beaucoup plus sensible à la pente de la partie répulsive du potentiel plutôt qu'à la position ou la portée (x_D) du puit de ce dernier. Cette dernière affirmation ne serait pas valable si la capture était importante.

VIII.3.2 - Néon. L'on attribue à U_o la valeur 700 cal/mol. Le meilleur ajustement avec les résultats de Saltsburg et Smith (22) donne à nouveau $\beta = 3$. La fréquence du mode localisé est toutefois plus faible que celle trouvée pour l'Hélium (4,437 pour 9,174) et le couplage à l'ensemble des modes normaux est plus élevé ($\sum_{\Omega} A_{oo}(\Omega) = 0,20$ au lieu de 0,0379).

L'on vérifie tout d'abord que le résultat obtenu est peu sensible à la valeur de U_o dans une plage assez large autour de la valeur choisie (fig. 26). L'on compare ensuite avec les résultats de Sau et Merril (30) : variation de θ_i (fig. 27) et de T_s (fig.28).

L'on constate que la position et la forme des lobes calculées s'accordent bien avec les données expérimentales. Seules des discordances apparaissent dans la région subspéculaire notamment au voisinage de la normale, plus importantes pour θ_i petit ou T_s grand. Elles peuvent être dues à la non conservation de la composante tangentielle de vitesse ou au fait que le faisceau incident est Maxwellien. Si l'on pouvait introduire les facteurs correctifs correspondant, dans le calcul, ils conduiraient à élargir le lobe du coté subspéculaire et donc à réduire légèrement son amplitude, ce qui réduirait les discordances. Toutefois la position du maximum du lobe calculé pour $\theta_i = 65°$ ne serait pas améliorée ce qui indique que l'échange d'énergie est encore un peu surestimé pour cette valeur de E_{iN}, la plus faible de toute celle utilisée. Malgré celà l'on peut estimer que le calcul décrit correctement le phénomène.

La figure 27 donne les lobes calculés avec le modèle "soft cube" (fig. 5b). L'échange d'énergie est alors manifestement trop faible ceci provenant du fait que le spectre de fréquence est dans ce cas réduit à un seul mode de vibration.

En ce qui concerne la variation de E_i l'on dispose des données expérimentales de Miller et Subbarao (34) (35) et Liu et collaborateurs (36). Ces auteurs donnent en fonction de E_i le déplacement du maximum du lobe θ_m par rapport à la direction spéculaire $\Delta\theta = \theta_i - \theta_m$ et sa largeur λ. E_i varie depuis le domaine thermique jusqu'à 8 ev. L'estimation de la valeur de cette grandeur, au delà de laquelle le modèle théorique ne serait plus valable (7.22), conduisant à $E_{iN} = 0,72$ eV l'on se limitera dans la comparaison à des énergies de l'ordre de 1 ev. Les résultats sont donnés par les figures 29 et 30 et montrent que le phénomène est correctement décrit par le calcul même aux hautes énergies ou la dispersion des résultats expérimentaux est toutefois importante. Ce succès est du certainement au fait que le calcul tient compte des déplacements des atomes du cristal au cours de la collision.

L'on ne donne pas le tableau des grandeurs calculées car, comme dans le cas de l'Hélium, les mêmes commentaires et conclusions pourraient en être tirés. Il n'apporterait donc pas d'information supplémentaire. Signalons simplement que l'on obtient :

$$x_D = 0,12\ \text{Å} \quad \text{soit} \quad X = 1,61\ \text{Å}$$

distance d'équilibre qui est en valeur relative plus proche de la distance de plus courte approche (1,12 + 1,44 = 2,56 Å) que celle trouvée pour l'Hélium.

VIII.3.3 - Argon : L'on attribue à U_o la valeur 840 cal/mol. Le meilleur ajustement, dans les mêmes conditions que pour l'hélium et le Néon, donne $\beta = 4$ Un mode localisé apparaît, de fréquence plus basse que dans le cas du Néon ($\Omega_L = 3,957$), le couplage à tous les modes normaux étant plus important ($\sum_{\Omega} A_{oo}(\Omega) = 0,354$). L'on compare ensuite aux résultats de Sau et Merril (30) : variation de la température T_s (fig. 31) et de l'angle d'incidence θ_i (fig. 32).

Comme dans le cas précédent l'on constate que la position et la forme des lobes calculés s'accordent bien avec les résultats expérimentaux. La variation de leur amplitude avec les paramètres T_s et θ_i est aussi bien rendue. Comme précédemment aussi des discordances apparaissent dans la région subspéculaire de chaque lobe. Elles sont ici plus accentuées, les lobes expérimentaux étant plus larges s'étendant même au delà de la normale. Elles peuvent de même qualitativement être comprises si l'on se rappelle que le faisceau expérimental est Maxwellien et que la conservation de vitesse tangentielle n'est sûrement pas vérifiée dans cette région, comme l'indique l'existence d'un flux non nul pour des angles de diffusion négatifs. L'on peut voir aussi que si les facteurs correctifs correspondant pouvaient être introduits dans le calcul ils tendraient à éméliorer la concordance dans toute la gamme de variation des paramètres. Dans ce cas l'échange d'énergie ne semble pas être surestimé par le calcul.

Le mode localisé créé étant relativement proche de la fréquence de coupure Ω_m ($\Omega_L/\Omega_m = 1,48$), il est intéressant de voir ce que donnerait un choix de β supprimant ce mode et tel que la fréquence $\Omega_o = (\frac{\beta}{\mu})^{1/2}$ soit située près de la fréquence de coupure de la bande et bien entendu à l'intérieur de celle-ci. Dans ce cas pour $\beta = 1$ l'on obtient une amplitude de pic qui croît avec la température T_s contrairement aux résultats expérimentaux. Ceci montre d'une part que ce comportement est caractéristique d'un régime dans lequel le phénomène de capture est influent (modes normaux) et d'autre part que le choix de la valeur de β, dans le domaine du mode localisé est judicieux.

En ce qui concerne la variation de E_i l'on dispose de résultats expérimentaux similaires à ceux du Néon. La limite de validité du modèle est située à une valeur de Ei_N pratiquement identique (equ. 7.22) ; on limite donc la comparaison à une valeur de E_i de l'ordre de 1 ev (fig. 33-34). Compte tenu d'une dispersion importante existant entre les résultats des deux expériences, l'on peut estimer que le phénomène est bien décrit par le calcul.

Comme pour le Néon et pour les mêmes raisons l'on ne donne pas le tableau des grandeurs calculées. Signalons que l'on trouve :

$$x_D = 0,116 \text{ Å} \quad \text{soit} \quad X = 1,556 \text{ Å}$$

valeur légèrement inférieure à celle trouvée pour le Néon. Relativement à la distance de plus courte approche (1,44 + 1,54 = 2,98 Å) elle est plus mauvaise que pour ce gaz. L'on a en fait un facteur 2 comme pour l'Hélium.

VIII.4 - Diffusion de l'Argon par le Platine.

L'on utilise les résultats expérimentaux de Moran et collaborateurs (31). Le solide utilisé est polycristallin. Toutefois après chauffage prolongé sous basse pression en vue de nettoyer la surface, celle-ci est surtout formée à partir de facettes orientées (100). La température T_s est élevée (1273°K) et constante.

Ce cas est intéressant car d'une part les données expérimentales sont obtenus à partir d'un faisceau quasi monocinétique et la vitesse moyenne des particules diffusées est mesurée, et d'autre part l'ajustement à l'un des cas expérimentaux avec $U_o = 1320$ cal/mo donne $\beta = 1$ qui situe le régime de collision dans le domaine des modes normaux. La fréquence $\Omega_o = (\frac{\beta}{\mu})^{1/2}$ est égale à 2,21 ; elle est donc un peu inférieure à la fréquence de coupure du cristal (2,68). Bien que l'on soit en modes normaux le phénomène de capture n'influence pas ici la diffusion car la température T_s est élevée. Les coefficients de capture calculés sont tous de l'ordre de 10^{-7}.

La comparaison est faite en faisant varier θ_i pour deux valeurs de l'énergie cinétique E_i. Les figures 35 et 36 présentent les résultats ; le crochet ([) sur chaque courbe expérimentale indique la limite de conservation de la vitesse tangentielle fournie par les mesures de vitesse. Au delà du crochet, vers la normale, la vitesse moyenne tangentielle diminue.

L'on constate que la forme du lobe dans la région supraspéculaire ainsi que la position de son maximum sont bien rendus par le calcul. Mais des divergences importantes apparaissent dès que l'on considère les amplitudes, différences d'autant plus accusées que l'angle de réflexion θ_r est petit. Le flux calculé est dans les régions supraspéculaire et spéculaire plus élevé que le flux mesuré. Vers la normale la situation s'inverse.

Il est certain que l'introduction d'une diminutionde vitesse tangentielle au delà de la limite de conservation tendrait à accroître le flux calculé dans cette région. Le lobe étant normé cette correction réduirait son amplitude notamment dans la région voisine de la direction spéculaire. Les divergences seraient ainsi moins accusées. Toutefois tels que se présentent les résultats l'on peut estimer que l'hypothèse de conservation de vitesse tangentielle n'est pas satisfaisante dans ce cas et étendre cette conclusion aux cas des modes normaux. Cette affirmation peut en effet se justifier si l'on rappelle que dans ce régime, l'échange d'énergie particule cristal est aisé : pour un cristal dont les mouvements dans les trois directions sont couplés, l'échange peut donc être à priori aussi important normalement et tangentiellement à la surface. Par contre l'utilisation de cette hypothèse conduit à des résultats acceptables dans le régime de mode localisé, où alors l'échange d'énergie est beaucoup moins aisé.

Le tableau IV donne les valeurs de quelques grandeurs calculées. L'on remarque que la distance moyenne $\bar{\ell}$ est dans certains cas supérieure à la distance entre deux atomes d'une face (100) (3,9 Å) et qu'alors la particule devrait être en interaction avec plusieurs cellules élémentaires de la surface au cours de son trajet. Le temps moyen d'interaction bien que plus élevé que dans le cas de mode localisé est faible et de l'ordre de 4.10^{-13} secondes. La distance d'équilibre X est supérieure à la distance de plus courte approche (1,384 + 1,54 = 2,94 Å).

VIII.5 - Diffusion par le Cuivre (100)

L'on utilise les données expérimentales de Lapujoulade et Lejay (24). Ces auteurs mesurent avec le flux de particules diffusées les premiers moments de la distribution de vitesse, pour des températures T_s comprises entre 373 et 773°K. Le plan d'incidence contient la direction [100] ou la direction [110] : dans ces deux cas les résultats sont semblables.

VIII.5.1 - Hélium : quel que soit la température T_s et même avec des valeurs de β très élevées il n'a pas été possible d'obtenir un ajustement convenable des lobes mesurés et calculés. La position du maximum de ces derniers est bonne mais ils sont toujours trop larges indiquant que le modèle donne un échange d'énergie nettement trop important.

Les mesures d'énergie moyenne des particules diffusées montrent que l'échange d'énergie est principalement réalisé à partir d'évènements à un phonon : le modèle faisant apparaître un transfert d'énergie trop important doit donc introduire des évènements à "plusieurs phonons".

Dans des conditions expérimentales similaires, les lobes de diffusion enregistrés avec le Cuivre et l'Argent ont des largeurs à mi-hauteur semblables : 2 pour le premier, 5 pour le second. L'échange d'énergie réel doit donc être du même ordre de grandeur dans ces deux cas.

L'on a vu que le calcul fournissait des résultats acceptables sans toutefois être très satisfaisant en ce qui concerne l'Argent (fig. 24, $\theta_i = 45$). La valeur de $\sum_{\Omega} A_{oo}(\Omega)$, caractérisant le couplage aux modes normaux, était alors égale à 0,037. Avec le Cuivre une valeur aussi basse ne peut être atteinte car la limite inférieure de cette quantité $\frac{\mu}{1+\mu}$ est égale à 0,0592. Par conséquent le modèle fournira obligatoirement des résultats différents pour ces deux métaux pour des conditions expérimentales semblables, l'échange d'énergie étant plus élevé pour le Cuivre que pour l'Argent.

Le paramètre μ joue donc un rôle important ; avec ce modèle il conduit à une valeur minimum du "couplage" aux modes normaux trop élevée.

VIII.5.2 - Neon. U_o étant fixé égal à 700 cal/mol le meilleur ajustement donne la valeur $\beta = 10$. Un mode localisé apparaît de fréquence $\Omega_L = 6,52$. La figure 37 donne les lobes calculés et mesurés. Le crochet, comme précédemment, indique la limite de validité de l'hypothèse de conservation de vitesse tangentielle.

L'on constate que la représentation fournie par la théorie est assez bonne lorsque la température T_s est élevée. Pour la plus basse valeur de ce paramètre la position du maximum du lobe est assez bonne mais son amplitude est nettement trop

faible.Corrélativement sa largeur est trop grande. L'on ne peut s'attendre ici à obtenir une meilleure concordance en introduisant éventuellement une correction qui tiendrait compte de l'échange tangentiel dans la zone subspéculaire.

Par conséquent si la confrontatation est relativement bonne à haute température, à basse température elle indique que l'échange d'énergie donné par la théorie est encore trop important.

VIII.5.2 - Argon. Avec U_o = 1500 cal/mol l'ajustement donne la même valeur de β soit 10. Le mode localisé est de fréquence plus faible Ω_2 = 5,195. La figure 38 donne les résultats dans les mêmes conditions que ci-dessus.

L'on peut faire les mêmes commentaires que dans le cas du Néon. Toutefois la représentation des résultats de mesure par les données théorique est bien meilleure même pour la plus basse température. L'échange d'énergie est ici correctement décrit par le calcul.

CHAPITRE IX

SYNTHESE ET CONCLUSIONS

La comparaison des résultats théoriques aux données expérimentales, que nous venons de faire, a montré que la théorie élaborée ci-dessus décrit bien l'évolution des caractères du lobe de diffusion lorsque les paramètres de la collision varient. Qu'il s'agisse de variations de la température du cristal, de l'énergie de la particule incidente (0,01 à 1ev), de l'angle d'incidence et de la nature du gaz pour un métal donné, le calcul reproduit bien les variations de forme, de position et d'amplitude du lobe de flux. Des divergences quantitatives plus ou moins marquées apparaissent toutefois entre valeurs théoriques et expérimentales ; l'on a vu qu'elles proviennent de deux effets :

- tout d'abord elles sont dues à l'usage de l'hypothèse de conservation de vitesse tangentielle qui est lié au modèle particulier adopté. Cette hypothèse est infirmée par les mesures de vitesse moyenne des particules diffusées, dans la région de diffusion subspéculaire. Celles-ci indiquent en effet que dans cette région la composante tangentielle de vitesse moyenne diminue. De ce fait le lobe de flux calculé a, toujours dans cette région, une amplitude trop faible.

- ensuite l'on a constaté que le modèle introduit un échange d'énergie particule cristal plus élevé que l'échange réel conduisant à des lobes calculés plus larges que les lobes mesurés.

Malgré celà les résultats théoriques donnés par le modèle cubique simple paraissent être globalement satisfaisant. L'on a remarqué aussi qu'ils confirment les données qualitatives déduites de l'état des "nouveaux phonons" et concernant l'échange d'énergie particule-cristal (chapitre V). Ces conclusions étant valables quel que soit le type de cristal et la face cristalline considérés, l'on peut affirmer qu'un calcul complet, utilisant un modèle de cristal donnant un couplage des mouvements dans les trois

directions, donnerait des résultats d'allure générale satisfaisante mais évidemment quantitativement différents de ceux fournit par le modèle cubique simple. En introduisant une possibilité d'échange tangentiel ces modèles pourraient donc conduire à des résultats plus satisfaisants.

Ainsi la collision entre atomes neutres et cristal métallique semble être correctement décrite par cette théorie. En se basant sur les résultats qu'elle fournit l'on peut distinguer deux régimes de collision, selon que des modes localisés apparaissent ou n'apparaissent pas lors de l'interaction de la particule avec le cristal.

Considérons d'abord le cas de non apparition de modes localisés. Tous les modes sont normaux, leurs fréquences étant situées à l'intérieur de la bande de fréquence du cristal. La théorie a montré qu'alors l'échange d'énergie particule cristal pouvait être complet, l'énergie moyenne de celle-ci pouvant être égale à l'énergie thermique d'un atome cristallin. S'il en est ainsi la particule est capturée : c'est pourquoi nous appèlerons ce régime, régime de capture influente ou de diffusion fortement inélastique, le coefficient de capture pouvant être très faible lorsque la température du cristal est élevée. Il coïncide avec le régime de capture dominante de la classification de Weinberg et Merrill (voir I.3), établie par ces auteurs à partir d'une analyse des données expérimentales. Nous l'avons rencontré lors de la diffusion de l'Argon par le Platine.

Il est essentiellement caractérisé par une augmentation de l'amplitude du maximum du lobe de diffusion lorsque la température du cristal croît, correspondant à une diminution de la proportion de particules capturées. Les données expérimentales indiquent que la collision de gaz tels que le Krypton et le Xénon se situe dans ce régime, l'influence de la capture étant nettement plus importante pour le second que pour le premier. De plus les lobes expérimentaux montrent que le flux de diffusion au delà de la normale, soit pour des angles de réflexion négatifs (flux rétrodiffusé), n'est pas nul et plus important pour le Xénon que pour le Krypton ce qui confirme bien l'influence de la capture.

Dans ces conditions l'hypothèse de conservation de vitesse tangentielle n'est évidemment pas valable et son utilisation ne peut conduire qu'à des résultats médiocres bien que, comme nous l'avons vu, le modèle cubique simple rende compte de la

croissance du maximum du lobe avec la température du cristal. Le cas de l'Argon Platine, que nous avons analysé, et pour lequel le flux retrodiffusé est très faible voir nul, a bien montré que le lobe calculé ne peut s'accorder correctement au lobe expérimental. L'obtention de résultats théoriques quantitatifs plus convaincant, dans ce régime, nécessite donc l'introduction dans la théorie d'une possibilité d'échange tangentiel c'est à dire, l'utilisation d'un modèle de cristal dont les déplacements atomiques seront couplés dans les trois directions de l'espace.

Abordons maintenant le cas d'apparition de modes localisés au cours de l'interaction particule cristal. L'on a vu de façon générale, à partir de l'état des nouveaux phonons, que l'échange d'énergie devait être plus faible que dans le régime précédent et devait diminuer lorsque les fréquences de ces modes croissent. Les calculs quantitatifs effectués avec le modèle cubique simple ont permis de préciser cette évolution en montrant qu'un accroissement de la fréquence du mode, qu'elle soit due à une diminution du rapport des masses μ ou à une augmentation de la constante de force du potentiel, s'accompagne d'une réduction du couplage entre la particule et les modes normaux du cristal. Le taux d'évènements inélastiques décroît. De ce fait l'échange d'énergie pourra être peu important et ce régime sera appelée régime de collision faiblement inélastique ou quasi élastique. Il englobe à la fois les deux régimes inélastique et quasi élastique de la classification de Weinberg et Merrill.

Au contraire du précédent il est caractérisé par une augmentation du maximum du lobe de diffusion lorsque la température du cristal diminue. La théorie exposée ici rend bien compte de cet effet et la comparaison avec les résultats expérimentaux a permis de classer la diffusion de l'Hélium, du Néon, ainsi que de l'Argon dans certain cas, (Ag (111), Cu (100)) dans ce régime. Comme on l'a déjà souligné, une théorie tenant compte des échanges dans les trois directions donnerait des résultats similaires à ceux fournit par le cubique simple. L'on peut donc affirmer que l'interaction de ces gaz avec les cristaux métalliques étudiés provoque l'apparition de modes localisés en surface. Les valeurs numériques des fréquences obtenues (Tableau V) sont certainement sujettes à caution étant donné la rusticité du modèle avec lequel elles ont été calculées.

L'on a noté au cours de la confrontation théorie expérience que, dans ce régime, l'hypothèse de conservation de vitesse tangentielle était à l'origine de discordances beaucoup moins importantes que dans le régime fortement inélastique, et

que globalement son utilisation n'affectait pas trop les résultats théoriques. Elle semble être ici une approximation admissible. Par contre une difficulté majeure apparaît alors, provenant du fait que l'échange d'énergie particule cristal est surestimée par le calcul : la proportion de particules diffusées élastiquement est trop faible. Ce défaut d'élasticité est peu sensible pour l'Argon, plus marqué dans le cas Néon Argent et surtout dans le cas Néon Cuivre, très net dans la diffusion Hélium Argent (le pic spéculaire est absent du résultat théorique à basse énergie E_{i_N}), et considérable lorsqu'il s'agit du couple Hélium Cuivre. Dans ce cas aucune valeur du paramètre β aussi élevée soit-elle, n'a donné un ajustement convenable du lobe calculé au lobe expérimental. Pour un gaz donné le défaut d'élasticité augmente avec le rapport μ. Les valeurs caractérisant le couplage de la particule aux modes normaux indiquent qu'il ne peut en être autrement (voir tableau V). En effet pour chaque gaz considéré, le couplage à ces modes dans le cas de l'Argent, est inférieur au couplage limite minimum $(\frac{\mu}{1+\mu})$ du même gaz avec les modes normaux du Cuivre, obtenu en faisant croître indéfiniment la fréquence du mode localisé. L'on ne peut donc avoir des résultats théoriques équivalent pour ces deux métaux, comme l'indiquent les résultats expérimentaux lors de la diffusion de l'Hélium, le lobe calculé avec le Cuivre étant obligatoirement plus large, conséquence d'un échange d'énergie plus important. Cette différence est moins sensible lors de la diffusion du Néon et de l'Argon, la différence de couplage pour les deux métaux étant en valeur relative moins importante. Les résultats théoriques pour ces deux gaz sont comparativement plus satisfaisant.

D'un point de vue plus général l'on a montré au paragraphe V.3 que, quel que soit le type de cristal et la face cristalline considérés, ainsi que la nature des forces mises en jeu dans le cadre de l'approximation harmonique, l'on obtiendra une limite inférieure du couplage entre particule incidente et modes normaux lorsque les fréquences des modes localisés sont très élevées. En fait l'importance de ce couplage dépend essentiellement de l'existence de modes localisés et s'ils existent de leur fréquence : il sera maximum dans le domaine des modes normaux (valeur caractéristique égale à 1) et diminuera lorsque les fréquences des modes localisés croissent pour atteindre finalement la limite inférieure évoquée ci-dessus. Le rapport de masse μ étant fixé il peut donc varier de façon continue en fonction des valeurs attribuées aux constantes des potentiels harmoniques qui concourrent à la formation du potentiel d'interaction. Par conséquent la démarche théorique proposée ici permet de décrire toutes les possibilités d'échange d'énergie excepté les échanges très faibles et à fortiori nul, correspondant aux valeurs caractéristiques de couplage inférieure à sa valeur limite.

Pour cette valeur la proportion de particules diffusées élastiquement sera maximum et inférieure à l'unité. Remarquons que cette situation correspond bien à la réalité physique ; les données expérimentales que l'on possède montrent en effet que, dans tous les cas, une fraction non négligeable de particules sont diffusées inélastiquement.

Ceci étant, il est clair que la limite inférieure donnée par le modèle cubique simple utilisé précédemment est trop élevée. Il reste à voir dans quelle mesure des modèles plus réalistes permettraient de l'abaisser. Avec le modèle cubique simple, l'atome incident est en interaction directe avec un atome du cristal. La discussion menée au cours de l'introduction a montré qu'en fait cette particule doit ressentir directement l'effet d'un nombre d'atomes du cristal n_o supérieur à l'unité. S'il en est bien ainsi, l'atome incident subira alors l'influence d'une masse équivalente supérieure à la masse d'un seul atome. Ceci devrait avoir pour effet d'abaisser la valeur limite du couplage en introduisant dans μ un facteur correctif tendant à lui attribuer une valeur équivalente inférieure. L'importance de ce facteur dépendra de n_o et du type de forces mises en jeu entre particule et atomes du cristal (centrales ou angulaires). A la limite en supposant que l'on puisse faire croître n_o indéfiniment, la masse en interaction avec la particule incidente serait infinie, le rapport μ équivalent serait certainement nul et la limite inférieure de couplage nulle aussi.

Un modèle dans lequel n_o serait égal à quelques unités devrait donc élargir le champ des descriptions possibles, comparativement aux possibilités du modèle cubique simple avec $n_o = 1$, en permettant d'obtenir une plus grande proportion de particules diffusées élastiquement. Il introduirait obligatoirement un couplage des mouvements dans les trois directions au niveau de la particule en interaction, et entraînerait donc l'utilisation d'un modèle cristallin comportant ce couplage. Il va de soi qu'il permettrait de s'affranchir de l'hypothèse de conservation de vitesse tangentielle. De plus il introduirait automatiquement les modes localisés en surface relatifs au cristal qui, en ralentissant la diffusion de l'énergie dans celui-ci, peuvent contribuer à réduire l'échange particule-cristal, si le temps de collision est bref.

L'on saisit donc l'intérêt qu'un traitement avec un modèle plus élaborée peut présenter. Lesdeux premières étapes du calcul ont été franchies précédemment, le retour de la particule en phase gazeuse restant à aborder. Il ne fait pas de doute que le calcul

sera nettement plus complexe que dans le cas du cristal cubique simple traité ici. Mais la possibilité de décrire correctement les différents types de collision, dans un domaine d'énergie cinétique de la particule incidente assez large, constitue une motivation suffisante, encourageant à surmonter les difficultés propres à ce genre de théorie.

ANNEXE I

I.1 - Par définition (voir 3.15) $e_{Kk} = \sum'_{j\sigma} B^{\sigma}_{jK}\, b^{\sigma}_{jk}$ - Sous forme matricielle l'on peut écrire :

$$\left\| \begin{matrix} o & o & o \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ o & o & o \end{matrix} \right\| e_{Kk} \left\| \right. = \left\| \widetilde{B} \right\| \left\| \begin{matrix} o & & & o \\ & o & & \\ o & & \lceil & b \end{matrix} \right\| = \left\| e_{Kk} \right\| = \left\| \widetilde{B} \right\| \left\| b' \right\|$$

car il y a $3N^3 + 3$ indices K et $3N^3$ indices k

Le produit

$$\| e_{Kk} \| \| \widetilde{e_{Kk}} \| = \| \sum_k e_{Kk} e_{K'k} \| = \| 1 \| - \| \sum_{\sigma} B^{\sigma}_{oK}\ B^{\sigma}_{oK'} \|$$

soit

$$\sum_k e_{Kk}\, e_{K'k} = \delta_{KK'} - \sum_{\sigma} B^{\sigma}_{oK}\ B^{\sigma}_{oK'} \qquad (A.1.1)$$

Le produit

$$\| \widetilde{e_{Kk}} \| \| e_{Kk} \| = \left\| \begin{matrix} o & & & o \\ & o & & \\ o & & \lceil \sum_K e_{Kk}\ e_{Kk'} & \end{matrix} \right\| = \left\| \begin{matrix} o & & & o \\ & o & & \\ o & & \cdot & \\ & & & 1 \end{matrix} \right\|$$

soit $\sum_K e_{Kk}\ e_{Kk'} = \delta_{kk'}$ (A.1.2)

I.2 - La matrice unitaire $\| B \|$ diagonalisant $\| D \|$ l'on a :

$$\left\| \Omega^2_K \right\| \| \widetilde{B} \| = \| \widetilde{B} \| \| D \| = \| \widetilde{B} \| \left[\| d' \| + \| V \| \right]$$

L'on multiplie à droite par $\| b' \|$

$$\left\| \Omega^2_K \right\| \left\| e_{Kk} \right\| = \left\| e_{Kk} \right\| \left\| \begin{matrix} \omega_k^2 & & \\ & \ddots & \\ & & \omega_k^2 \end{matrix} \right\| + \left\| \widetilde{B} \right\| \| V \| \| b' \|$$

Soit en effectuant :

$$\left\| \begin{matrix} o & o & o \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ o & o & o \end{matrix} \right\| e_{Kk} \left(\Omega^2_K - \omega_k^2 \right) \| = \left\| \widetilde{B} \right\| \| V \| \| b' \|$$

$$\text{d'où} \quad e_{Kk} = \left(\Omega^2_K - \omega_k^2 \right)^{-1} \sum_{i\sigma} \sum_{l\alpha}{}' B^{\sigma}_{iK} \left\| V \right\|^{\sigma\alpha}_{il} b^{\alpha}_{lk} \qquad \text{(A.1.3)}$$

Cette somme contient $3\,n_o\,(3n_o + 3)$ termes, n_o étant le nombre d'atomes du cristal avec lesquels la particule incidente est en interaction directe.

1.3 - En posant $\langle \varphi | q_k^2 | \varphi \rangle = \langle q_k^2 \rangle$ et $\langle \varphi | r_i^{\sigma}\ r_l^{\alpha} | \varphi \rangle = \langle r_i^{\sigma}\ r_l^{\alpha} \rangle$

$$\left\| \begin{matrix} o & o & o \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ o & o & o \end{matrix} \right\| e_{Kk} \left(\Omega^2_K - \omega_k^2 \right) \| \left\| \begin{matrix} \langle q_k^2 \rangle & & o \\ & \ddots & \\ o & & \langle q_k^2 \rangle \end{matrix} \right\| \widetilde{\left\| e_{Kk} \right\|} = \left\| \sum_k e_{Kk}\, e_{K'k} \langle q_k^2 \rangle \left(\Omega^2_K - \omega_k^2 \right) \right\| =$$

$$\left\| \widetilde{B} \right\| \| V \| \| b' \| \left\| \begin{matrix} \langle q_k^2 \rangle & & \\ & \ddots & \\ & & \langle q_k^2 \rangle \end{matrix} \right\| \left\| \widetilde{b'} \right\| \| B \| = \left\| \widetilde{B} \right\| \| V \| \left\| \begin{matrix} & & \\ & & \\ & & \sqrt{\langle r_i^{\sigma}\ r_l^{\alpha} \rangle} \end{matrix} \right\| \| B \|$$

d'où

$$\sum_k e_{Kk}\, e_{K'k} \langle q_k^2 \rangle \left(\Omega^2_K - \omega_k^2 \right) = \sum_{i\sigma} \sum_{l\alpha}{}' \sum_{m\beta}{}' B^{\sigma}_{iK} \left\| V \right\|^{\sigma\alpha}_{il} \langle r_l^{\alpha}\ r_m^{\beta} \rangle B^{\beta}_{mK'} \qquad \text{(A.1.4)}$$

En faisant $K = K'$ et en sommant sur K, comme

$$\sum_K B^{\sigma}_{jK} B^{\beta}_{mK} = \delta_{jm} \delta_{\sigma\beta}$$

l'on obtient

$$\sum_K \sum_k (e_{Kk})^2 \langle q_k^2 \rangle (\Omega_K^2 - \omega_k^2) \equiv \sum_{j\sigma}' \sum_{l\alpha}' \| V \|^{\sigma\alpha}_{jl} \langle r_j^{\sigma} r_l^{\alpha} \rangle$$

C'est donc une "énergie" potentielle supplémentaire transférée, par la présence de la particule incidente dans le champ de surface, aux atomes du cristal avec lesquels elle est en interaction directe.

ANNEXE II

Soit un ensemble de fonctions $f_{rs}(x)$ défini par

$$f_{rs}(x) = \sum_{K_n} B_{rK} (B_{sK})^{*} \cos(\theta_K x) \quad \text{avec}$$

- B_{rK} coefficient d'une matrice unitaire d'ordre P diagonalisant une matrice, de valeurs propres $\hat{\Omega}_K$ réelles finies formant un ensemble K

- θ_K nombres reliés de façon univoque aux valeurs propres Ω_K de telle sorte que les valeurs θ_K restent finies.

- K_N ensemble de sommation inclus dans K comprend un nombre d'élément de l'ordre de P, et tel que tous les coefficients B_{rK} correspondant tendent vers zéro lorsque $P \to \infty$

alors $f_{rs}(x) \to 0$ pour $x \to \infty$ si P est très grand (∞)

$$(f_{rs}(x)\,(f_{rs}(x))^{*}) = \sum_{K_N} |B_{rK}|^2 |B_{sK}|^2 \cos^2(\theta_K x) + \sum_{K_N} \sum_{\substack{K'_N \\ K \neq K'}} (B_{rK})(B^{*}_{rK'})(B^{*}_{sK})(B_{sK'}) \cos(\theta_K x) \cos(\theta_{K'} x)$$

comme $\sum_{s} (B^{*}_{sK})(B_{sK'}) = \delta_{KK'}$

$$\underbrace{\sum_{s} |f_{rs}(x)|^2}_{P \text{ termes}} = \sum_{K_N} |B_{rK}|^2 \cos^2(\theta_K x) < \sum_{K_N} |B_{rK}|^2 < \sum_{K} |B_{rK}|^2 = 1$$

Les coefficients $B_{rK} \to 0$ $P \to \infty$ sont tous du même ordre.

Lorsque x est très grand les fonctions $f_{rs}(x)$ seront donc toutes du même ordre. D'où

x très grand $\left| f_{rs}(x) \right|^2 < \frac{1}{P} \quad \forall \{rs\}$; $f_{rs} \to 0$, P très grand (∞)

ANNEXE III

En prenant la limite $\rho = -1$ par valeur supérieure dans (4.19a) et en restreignant au préalable la sommation à l'ensemble $K_N - K_R$ l'on a :

$$\sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \left(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}\right)_{N-R} = \frac{1}{2} \sum_{K_N - K_R} \left(A^{\Delta}_{J\,K}\right)_{N-R} = -\sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p \left(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}\right)_{N-R} \qquad \text{A.III.1}$$

La relation (4.11.b) montre alors que $\left(a^{\Delta}_{J\,2p+1}\right)_{N-R} \to 0$ si $p \to \infty$

Ceci étant, pourvu que $|\rho| < 1$ l'on peut introduire la relation de recurrence (4.10.b) dans la somme $\left(g^{\Delta}_{J}(\rho)\right)_{N-R}$ et l'on obtient :

$$\frac{1}{2}(1+\rho) \sum_{p=0}^{\infty} \rho^p \left(a^{\Delta}_{J\,2p+1}\right)_{N-R} = \sum_{p=0}^{\infty} \rho^p \left(\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p}\right)_{N-R} - \frac{1}{2} \sum_{K_N - K_R} \left(A^{\Delta}_{JK}\right)_{N-R}$$

soit en tenant compte de (4.19.a)

$$\sum_{p=0}^{\infty} \rho^p \left(a^{\Delta}_{J\,2p+1}\right)_{N-R} = \frac{\Omega^2_m}{4} \frac{\rho^{-1} - \rho}{1+\rho} \sum_{K_N - K_R} \frac{\left(A^{\Delta}_{J\,K}\right)_{N-R}}{\left(\rho^{-1} + \rho + 2\right)\frac{\Omega^2_m}{4} - \Omega^2_K}$$

La limite $\rho = -1$ par valeur supérieure donne :

$$\sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \left(a^{\Delta}_{J\,2p+1}\right)_{N-R} = \frac{\Omega^2_m}{2} \sum_{K_N - K_R} \frac{\left(A^{\Delta}_{J\,K}\right)_{N-R}}{\Omega^2_K}$$

et

$$\left\| D^{-1} \right\|^{\Delta}_{J} = \sum_{K_L \cup K_R} \frac{\left(A^{\Delta}_{J}\right)_{L \text{ ou } R}}{\Omega^2_{L \text{ ou } R}} + \frac{2}{\Omega^2_m} \sum_{p=0}^{\infty} (-1)^p \left(a^{\Delta}_{J\,2p+1}\right)_{N-R}$$

ANNEXE IV

L'on a $(\dot{G}^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R} \to 0$ lorsque $\tau \to \infty$

- Par définition :

$$\int_0^{\tau} (\dot{G}^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R}\, d\tau = \sum_{K_N - K_R} (A^{\Delta}_{JK}) \int_0^{\tau} \cos(\Omega_K \tau)\, d\tau = (G^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R}$$

En utilisant le développement en série de fonctions de Bessel l'on a :

$$\int_0^{\infty} (\dot{G}^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R}\, d\tau = \left(\frac{1 - S\delta_{oj}}{1 - S\delta_{ol}} \text{ ou } 1\right) \times \frac{1}{\Omega_m} \left[\sum_{K_N - K_R} (A^{\Delta}_{JK})_{N-R} + 2 \sum_{p=1}^{\infty} (-1)^p (\dot{a}^{\Delta}_{J\,2p})_{N-R} \right]$$

L'expression A.III.1 indique que l'intégrale est nulle ; par conséquent :

$$(G^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R} \to 0 \quad \text{si} \quad \tau \to \infty$$

De la même façon l'on peut montrer que :

$$(\dot{G}^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R} \to 0 \quad \text{si} \quad \tau \to \infty$$

- Par définition $(\ddot{G}^{\Delta}_{J}(\tau))_{N-R} = - \sum_{K_N - K_R} (A^{\Delta}_{JK})\, \Omega_K \sin(\Omega_K \tau)$

d'où en utilisant les propriétés d'unitarité des matrices $\|B\|$ ou $\|b\|$

$$\sum_{J\Delta} (\ddot{G}^{\Delta}_{J}(\tau))^2 = \sum_{K_N - K_R} (B^{\sigma}_{iK})^2 \text{ ou } (b^{\sigma}_{nK})^2 \Omega_K^2 \sin^2(\Omega_K \tau) <$$

$$\sum_{K_N - K_R} (B^{\sigma}_{iK})^2 \text{ ou } (b^{\sigma}_{nK})^2 \Omega_K^2 = \|D\|^{\sigma\sigma}_{ii} \text{ ou } \|D(q_K)_{//}\|^{\sigma\sigma}_{nn}$$

le même raisonnement qu'en annexe II montre que :

$$(\ddot{G}_J^{\Delta}(\tau))_{N-R} \to 0 \quad \text{pour} \quad \tau \to \infty$$

$G_J^{\Delta(2n-1)}(\tau)$ serait traitée de la même façon

ANNEXE V

$\|d\|$ étant la matrice dynamique du cristal seul et $\|V\|$ la matrice de perturbation d'ordre $3 + 3\,n_o$, n_o étant le nombre d'atomes du cristal avec lesquels la particule incidente est en interaction directe :

$$\|D\| = \|d'\| \left[\|1\| + \|d'\|^{-1} \|V\| \right]$$

$$\|d'\| = \|D\| \left[\|1\| + \|d'\|^{-1} \|V\| \right]^{-1}$$

$$\|d'\|^{-1} = \left[\|1\| + \|d'\|^{-1} \|V\| \right] \|D\|^{-1}$$

Soit $|B|$ un vecteur colonne de terme $B^{\alpha'}_{p'K'}$

$$\|d'\|^{-1} |B| = \Omega^{-2}_{K'} |B| + \|d'\|^{-1} \|V\| |B| \Omega^{-2}_{K'}$$

d'où

$$\sum_{p'\alpha'} \|d^{-1}\|^{\sigma'\alpha'}_{i'p'} B^{\alpha'}_{p'K'} = \frac{B^{\sigma'}_{i'K'}}{\Omega^2_{K'}} + \sum_{l\gamma} \underbrace{\sum_{m\rho} \|d^{-1}\|^{\sigma'\rho}_{i'm} \|V\|^{\rho\gamma}_{ml} \frac{B^{\gamma}_{lK'}}{\Omega^2_{K'}}}_{3\,n_o\,(3\,n_o + 3)\ \text{termes}} \qquad \text{(A.V.}$$

En sommant cette dernière expression sur $j'\,G'$, préalablement multipliée par $B^{G'}_{j'K'}$

$$I_{-1,KK'} = \frac{1}{\Omega^2_{K'}} \left(\delta_{KK'} - \sum_{G'} B^{G'}_{0K}\ B^{G'}_{0K'} \right) +$$

$$\frac{1}{\Omega^2_K\ \Omega^2_{K'}} \Bigg[\underbrace{\sum_{l\gamma}\ \sum_{m\varphi}{}'\ \|V\|^{\varphi\gamma}_{ml}\ B^{\gamma}_{lK'}\ B^{\varphi}_{mK}}_{3\,n_o\,(3\,n_o+3)\ \text{termes}}$$

$$+ \sum_{l\gamma}\ \sum_{m\varphi}{}'\ \underbrace{\|V\|^{\varphi\gamma}_{ml}\ B^{\gamma}_{lK'} \left(\sum_{q\omega}\ \sum_{n\varphi}{}'\ \|V\|^{\delta\omega}_{nq}\ B^{\omega}_{qK}\ \|d^{-1}\|^{\varphi\delta}_{mn} \right)}_{9\,n_o^2\,(3\,n_o+3)^2\ \text{termes}} \Bigg] \qquad \text{(A.V.2)}$$

$$- \quad \cdot\ I_1 = \sum_{j'G'}{}'\ \sum_{p'\alpha'}{}'\ B^{G'}_{j'K}\ B^{\alpha'}_{p'K'}\ \|d\|^{G'\alpha'}_{j'p'} =$$

terme ligne K colonne K' de $\|\widetilde{B}\|\,\|d'\|\,\|B\| - \sum_{G} B^{G}_{0K}\ B^{G}_{0K'}\ \|D\|^{GG}_{00}$

$$\|\widetilde{B}\|\,\|d'\|\,\|B\| = \|\widetilde{B}\|\,[\|D\| - \|V\|]\,\|B\| = \|\Omega^2_K\| - \|\widetilde{B}\|\|V\|\,\|B\|$$

car $\|\widetilde{B}\|\,\|D\|\,\|B\| = \|\Omega^2_K\|$ matrice diagonale

$$I_{1\,KK'} = \Omega^2_K\ \delta_{KK'} - \underbrace{\sum_{l\gamma}\ \sum_{m\varphi} B^{\gamma}_{lK}\ B^{\varphi}_{mK'}\ \|V\|^{\gamma\varphi}_{lm}}_{(3\,n_o+3)^2\ \text{termes}} - \sum_{G} B^{G}_{0K}\ B^{G}_{0K'}\ \|D\|^{GG}_{00} \qquad \text{(A.V.3).}$$

ANNEXE VI

On a posé $\|D\| = \|d'\| + \|V\|$ (voir 3.11) ; par conséquent, on a entre matrices de Green

$$\|G\| = [\,\|1\| - \|G^\circ\|\,\|V\|\,]^{-1}\,\|G^\circ\| \qquad \|G^\circ\| = [\,\|\Omega^2\| - \|d'\|\,]^{-1}$$

Les fréquences des modes localisés créés par la particule en interaction sont données par la solution de l'équation :

$$\text{déterminant}\ [\,\|1\| - \|G^\circ\|\,\|V\|\,] = 0$$

Le calcul de la matrice $\|1\| - \|G^\circ\|\,\|V\|$ est simple, $\|G^\circ\|$ étant égale à

$$\begin{vmatrix} (\Omega^2 - D^{xx}_{oo})^{-1} & & & 0 \\ & (\Omega^2 - D^{yy}_{oo})^{-1} & & \\ & & (\Omega^2 - D^{zz}_{oo})^{-1} & \\ 0 & & & \|g\| \end{vmatrix}$$

si $\|g\|$ est la matrice de Green du cristal seul. $\|G^\circ\|$ est d'ordre $3N^3 + 3$.

On remarque que, d'après les relations (3.5) et (3.11), $D_{oo}^{\sigma\sigma}$ et $V_{oo}^{\sigma\sigma'}$ d'une part, $V_{om}^{\sigma\sigma}$ et $V_{mo}^{\sigma\sigma}$ d'autre part, sont respectivement proportionnels à μ^{-1} et $\mu^{-1/2}$, tandis que les $V_{jm}^{\sigma\sigma}$ (j et $m \neq 0$) sont indépendants de μ.
On pose :

$$D_{oo}^{\sigma\sigma} = \mu^{-1}\ \beta_{oo}^{\sigma\sigma} \qquad V_{oo}^{\sigma\sigma'} = \mu^{-1}\ \beta_{oo}^{\sigma\sigma'} \qquad V_{om}^{\sigma\sigma} = \mu^{-1/2}\ \beta_{om}^{\sigma\sigma}$$

On obtient :

$$\|H\| - \|G^{\circ}\|\,\|V\| = \left\| \begin{array}{c|c} \|A\| & B_1 \\ \hline B_2 & \|C\| \end{array} \right\|$$

avec

- $\|A\|$ matrice 3×3 de terme général $\delta_{\sigma\sigma'} - \dfrac{(1-\delta_{\sigma\sigma'})\ \beta_{oo}^{\sigma\sigma'}}{\mu\Omega^2 - \beta_{oo}^{\sigma\sigma}}$

- B_1 matrice ayant 3 lignes et $3N^3$ colonnes, de terme général

$$\frac{-\sqrt{\mu}\ \beta_{om}^{\sigma\sigma}}{\mu\Omega^2 - \beta_{oo}^{\sigma\sigma}}$$ pour les $3n_o$ premières colonnes, 0 ensuite.

- B_2 matrice de $3N^3$ lignes et 3 colonnes de terme général

$$-\sum_{m\sigma}{}' g_{jm}^{\sigma\sigma}\ V_{mo}^{\sigma\sigma'} = -\sqrt{\mu}\ \sum_{m\sigma}{}' \beta_{mo}^{\sigma\sigma'} \left(\sum_k \frac{b_{jk}^{\sigma}\ b_{mk}^{\sigma}}{\mu\Omega^2 - \mu\omega_k^2} \right)$$

- $\|C\|$ matrice carrée d'ordre $3N^3$, de terme général

$$\delta_{jl}\,\delta_{\sigma\alpha} - \sum_{m\sigma}{}' g_{jm}^{\sigma\sigma}\ V_{ml}^{\sigma\alpha} = \delta_{jl}\,\delta_{\sigma\alpha} - \sum_{m\sigma}{}' V_{ml}^{\sigma\alpha} \left(\sum_k \frac{b_{jk}^{\sigma}\ b_{mk}^{\sigma}}{\Omega^2 - \omega_k^2} \right)$$

pour les $3n_o$ premières colonnes, $\delta_{jl}\,\delta_{\sigma\alpha}$ ensuite.

On cherche la limite de Λ^2 pour μ très petit et tendant vers zéro. Dans ce cas, que $\mu \Lambda^2$ tende vers zéro ou vers une valeur finie, la matrice B_1 tend vers zéro. On a alors

$$\det \left[\| H \| - \| G^\circ \| \, \| V \| \right] = \det \| A \| \times \det \| C \|$$

Supposons que $\mu \Lambda^2$ tende vers zéro ce qui implique que Λ^2 tende vers une valeur finie. Alors la matrice $\| A \|$ n'est plus fonction de Λ^2 ; les solutions cherchées seront donc fournies par $\det \| C \| = 0$. Cette équation ne contient que les termes de matrice de perturbation entre atomes du cristal car les indices m et l ne peuvent y être égaux à zéro. Comme Λ^2 ne serait fonction que de ces termes l'on ne peut retenir cette hypothèse.

Supposons maintenant que $\mu \Lambda^2 = \xi$, $\mu \to 0$. Dans ce cas $\| C \| = \| H \|$ et les solutions cherchées sont donc données par

$$\det \| A \| = 0$$

soit

$$\begin{vmatrix} \xi - \beta^{xx}_{oo} & - \beta^{xy}_{oo} & - \beta^{xz}_{oo} \\ - \beta^{yx}_{oo} & \xi - \beta^{yy}_{oo} & - \beta^{yz}_{oo} \\ - \beta^{zx}_{oo} & - \beta^{zy}_{oo} & \xi - \beta^{zz}_{oo} \end{vmatrix} = 0$$

Il y a donc trois valeurs de ξ dépendant uniquement des termes de matrice d'indice oo , ce qui revient à dire que pour ces trois modes les atomes du cristal sont immobiles. En indiçant ces modes L on a donc

$$\forall i \ , \ i \neq 0 \ , \ B^{\circ}_{iL} = 0$$

et pour les autres modes du cristal

$$B^{\circ}_{iK} = b^{\circ}_{iK}$$

On voit que les valeurs de ξ sont en fait les valeurs propres de la matrice β_{oo} soit

$$\| \beta_{oo} \| \begin{vmatrix} B^x_{oL} \\ B^y_{oL} \\ B^z_{oL} \end{vmatrix} = \Lambda_L^2 \begin{vmatrix} B^x_{oL} \\ B^y_{oL} \\ B^z_{oL} \end{vmatrix}$$

d'où $$\sum_\sigma B^\sigma_{oL} B^\sigma_{oL'} = \delta_{LL'} \qquad \sum_L B^\sigma_{oL} B^{\sigma'}_{oL} = \delta_{\sigma\sigma'}$$

$-\mu$ étant très petit mais non nul on aura donc :

$$\Lambda_L^2 = \frac{\xi_L(\beta_{oo})}{\mu} + \alpha_L + 0(\mu)$$

B^σ_{oL} sera très peu différent de sa limite B^σ_{oL} $(\mu = 0)$.

B^σ_{jL} j repérant un atome du cristal en interaction avec la particule 0 est proportionnel à $\sqrt{\mu}$. En effet de $\|D\| \, |B_L| = \Lambda_L^2 \, |B|$ on tire la relation

$$\Lambda_L^2 B^\sigma_{jL} - \sum_\alpha \frac{1}{\sqrt{\mu}} \beta^{\sigma\alpha}_{jo} B^\alpha_{oL} + \sum'_{l\alpha} (d^{\sigma\alpha}_{jl} + V^{\sigma\alpha}_{jl}) B^\alpha_{lL} = 0$$

pour $\mu \to 0$ le troisième terme est très petit, les deux premiers très grands. Pour conserver la nullité de l'expression il est nécessaire que B^σ_{jL} soit proportionnel à $\sqrt{\mu}$.

ANNEXE VII

$\sum_{j'\sigma'}{}' \ \ddot{G}^{\sigma\sigma'}_{ij'}(\tau+\tau')\,\dot{G}^{\alpha\sigma'}_{lj'}(\tau)$. On introduit les expression de $\ddot{G}$ et $\dot{G}$ (voir 3.20).

On effectue la somme sur $j'\sigma'$ $(j' \neq 0)$ en se servant du fait que

$$\sum_{j'\sigma'}{}' \ B^{\sigma'}_{j'K}\ B^{\sigma'}_{j'K'} = \delta_{KK'} - \sum_{\sigma'} B^{\sigma'}_{oK}\ B^{\sigma'}_{oK'}$$

on obtient :

$$\sum_{j'\sigma'}{}' \ \ddot{G}^{\sigma\sigma'}_{ij'}(\tau+\tau')\,\dot{G}^{\alpha\sigma'}_{lj'}(\tau) = (1 - s\,\delta_{ol})^2\,\frac{1}{2}\left[\ddot{G}^{\sigma\alpha}_{il}(2\tau+\tau') + \ddot{G}^{\sigma\alpha}_{il}(\tau')\right]$$

$$-\frac{1}{\mu}\sum_{\sigma'}\ddot{G}^{\sigma\sigma'}_{io}(\tau+\tau')\,\dot{G}^{\alpha\sigma'}_{lo}(\tau)$$

De la même manière on aurait :

$$\sum_{j'\sigma'}{}' \ \dot{G}^{\sigma\sigma'}_{ij'}(\tau+\tau')\,\ddot{G}^{\alpha\sigma'}_{lj'}(\tau) = (1 - s\,\delta_{oj})^2\,\frac{1}{2}\left[\ddot{G}^{\alpha\sigma}_{lj}(2\tau+\tau') - \ddot{G}^{\alpha\sigma}_{lj}(\tau')\right]$$

$$-\frac{1}{\mu}\sum_{\sigma'}\dot{G}^{\sigma\sigma'}_{io}(\tau+\tau')\,\ddot{G}^{\alpha\sigma'}_{lo}(\tau)$$

la différence des deux termes donne l'expression écrite dans le texte.

En introduisant les expressions de $\dot{G}$ et $\ddot{G}$ dans la partie réelle on a :

$$R(C_c) = (1 - s\ \delta_{\sigma j})(1 - s\ \delta_{\sigma l}) \sum_{K} \sum_{K'} B^{\sigma}_{jK} B^{\alpha}_{lK'} \left[\Omega_K \Omega_{K'} \sin(\Omega_K (\tau+\tau')) \right.$$

$$\left. \sin(\Omega_{K'} \tau) A_{KK'} + \cos\left(\Omega_K (\tau+\tau')\right) \cos(\Omega_{K'} \tau) F_{KK'} \right]$$

$$A_{KK'} = \sum_{j'\sigma'}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' \langle r^{\sigma'}_{j'} r^{\alpha'}_{l'} \rangle_T B^{\sigma'}_{j'K} B^{\alpha'}_{l'K'}$$

$$F_{KK'} = \sum_{j'\sigma'}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' \langle \dot{r}^{\sigma'}_{j'} \dot{r}^{\alpha'}_{l'} \rangle_T B^{\sigma'}_{j'K} B^{\alpha'}_{l'K'}$$

Le cristal seul étant en équilibre thermique, on a :

$$\langle r^{\sigma'}_{j'} r^{\alpha'}_{l'} \rangle_T = \frac{k_B T}{K_n} \sum_{k} b^{\sigma'}_{j'k} b^{\alpha'}_{l'k} \omega_k^{-2} x_k \coth(x_k)$$

$$\langle \dot{r}^{\sigma'}_{j'} \dot{r}^{\alpha'}_{l'} \rangle_T = \frac{k_B T}{K_n} \sum_{k} b^{\sigma'}_{j'k} b^{\alpha'}_{l'k} x_k \coth(x_k)$$

$$x_k = \frac{\hbar \omega_k}{2 k_B T} \left(\frac{K_n}{M}\right)^{1/2}$$

En développant en série la co-tangente hyperbolique et en introduisant dans $A_{KK'}$ et $F_{KK'}$, on peut obtenir des expressions complètes de ces termes. Afin d'alléger la présentation on limitera le développement aux deux premiers termes, soit :

$$A_{KK'} = \frac{k_B T}{K_n} \left[\sum_{i'\sigma'}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' B^{\sigma'}_{i'K} B^{\alpha'}_{l'K'} \| d^{-1} \|^{\sigma'\alpha'}_{i'l'} + \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar}{2k_B T}\right)^2 \frac{K_n}{M} \delta_{KK'} \right]$$

$$F_{KK'} = \frac{k_B T}{K_n} \left[\delta_{KK'} + \frac{1}{3} \left(\frac{\hbar}{2k_B T}\right)^2 \frac{K_n}{M} \sum_{i'\sigma'}{}' \sum_{l'\alpha'}{}' B^{\sigma'}_{i'K} B^{\alpha'}_{l'K'} \| d \|^{\sigma'\alpha'}_{i'l'} \right]$$

En utilisant les expressions (A.V.2) et (A.V.3) $R(C_c)$ peut être transformée et on obtient l'expression du texte.

ANNEXE VIII

1 - On a :

$$(1 - \|g\|\|V\|)\,\|G\| = \|g\| \qquad \|g^{-1}\| = \|\Lambda^2\| - \|d'\|$$

$$\|V\| = \left\| \begin{array}{ccc} 0 & -\frac{\beta}{\sqrt{\mu}} & \\ \frac{\beta}{\sqrt{\mu}} & & 0 \\ 0 & 0 & \end{array} \right\|, \quad \|d'\| = \left\| \begin{array}{cc} \frac{\beta}{\mu} & 0 \\ 0 & \|d\| \end{array} \right\|$$

En effectuant les produits on a :

$$g_{00} = G_{00} + g_{00}\frac{\beta}{\sqrt{\mu}} G_{10} \qquad 0 = G_{01} + g_{00}\frac{\beta}{\sqrt{\mu}} G_{11}$$

$$0 = \frac{\beta}{\sqrt{\mu}} g_{11} G_{00} + (1 - \beta g_{11}) G_{10} \qquad g_{11} = \frac{\beta}{\sqrt{\mu}} g_{11} G_{01} + (1 - g_{11}\beta) G_{11}$$

ou après transformation :

$$1 - \beta g_{11} = G_{00}\left(g_{00}^{-1} - g_{11}\frac{\beta^2}{\mu} - \beta g_{00}^{-1} g_{11}\right)$$

$$-\frac{\beta}{\sqrt{\mu}} g_{11} = G_{10}\left(g_{00}^{-1} - \beta g_{11} g_{00}^{-1} - g_{11}\frac{\beta^2}{\mu}\right)$$

$$g_{11} g_{00}^{-1} = G_{11}\left(g_{00}^{-1} - g_{11} g_{00}^{-1}\beta - \frac{\beta^2}{\mu} g_{11}\right)$$

Ces relations permettent d'obtenir trois relations de récurrence entre respectivement les coefficients $\dot{a}_{00\,2p}$, $\dot{a}_{10\,2p}$ et $\dot{a}_{11\,2p}$; comme elles ne contiennent que les termes g_{00} et g_{11} , elles contiendront seulement les $\dot{a}^{0}_{11\,2p}$ se rapportant à un atome de surface du cristal seul.

2 - Les fréquences propres du cristal cubique simple sont données par :

$$\omega_k^2 = 2 \left[1 - \cos \varphi_3 + \chi (1 - \cos \varphi_1) + \chi (1 - \cos \varphi_2) \right]$$

d'où $$\Lambda_m^2 = 4 (1 + 2 \chi)$$

3 - L'équation $\det \left[1 - |g| \, |V| \right] = 0$ s'écrit

$$\frac{\beta}{\mu} - \Lambda_L^2 + \Lambda_L^2 \beta \, g_{11} (\Lambda_L) = 0 \qquad \text{(A.VIII.1)}$$

et fournit la fréquence du mode localisé s'il existe

$$g_{11} (\Lambda_L) = \sum_k \frac{(b_{1k})^2}{\Omega_L^2 - \omega_k^2} \quad , \quad b_{1k} = \left(\frac{2}{N^3}\right)^{1/2} \cos \left(\frac{\varphi_3}{2}\right) \exp i (\varphi_1 + \varphi_2)$$

En passant à la limite du cristal semi-infini g_{11} se transforme en intégrale étendue à la première zone de Brillouin. Après une petite manipulation / 102 / on obtient :

$$g_{11} (\Lambda_L) = \frac{1}{2} \int_o^\infty e^{-\alpha t} \, I_o^2 (\chi t) \left[I_o (t) - I_1 (t) \right] dt$$

avec I fonction de Bessel modifiée de 1ère espèce,

$$\alpha = \frac{\Lambda_L^2}{2} - (1 + 2\chi) > (1 + 2\chi) \qquad \text{soit} \quad \Lambda_L^2 > 4 (1 + 2\chi) = \omega_{max}^2$$

Le calcul numérique de cette intégrale permet de résoudre (A.VIII.1) ce qui fournit Λ_L.

La procédure indiquée en IV.5.1 permet d'extraire des coefficients $\dot{a}_{00\ 2p}$, $\dot{a}_{10\ 2p}$, $\dot{a}_{11\ 2p}$ la valeur de Λ_L (on vérifie que l'on obtient la même valeur par les deux méthodes) ainsi que les coefficients B_{0L} et B_{1L}.

Pour Λ_L grand, un développement en série / 94 / dans (A.VIII.1) permet d'avoir

$$\Lambda_L^2 = \frac{\beta}{\mu} + \beta + \frac{\mu}{1+\mu}\,(1+4\chi) + 0\left(\left(\frac{\mu}{\beta}\right)^2\right) \qquad \text{(A.VIII.2)}$$

$$4 - \left\| d^{-1} \right\|_{11} = \text{limite } p \longrightarrow 0 \left(\sum_k \frac{(b_{1k})^2}{p^2 + \omega_k^2} \right)$$

en conduisant le calcul comme ci-dessus, on a :

$$\left\| d^{-1} \right\|_{11} = \frac{1}{2} \int_o^\infty e^{-(1+2\chi)\,t}\, I_o^2(\chi t) \left[I_o(t) + I_1(t) \right] dt$$

5 - Valeurs limites de B_{0L} et B_{1L} pour Λ_L grand : l'amortissement de l'amplitude du mode est alors très grand et ceci revient à dire que les atomes proches voisins de l'atome 1 sont fixes.

On écrit les équations du mouvement et on a une matrice deux deux dont il faut trouver les valeurs et vecteurs propres.

Avec : $$B_{0L}^2 + B_{1L}^2 = 1$$

il vient :

$$B_{0L} = \frac{1}{\sqrt{1+\mu}} \qquad B_{1L} = -\frac{\sqrt{\mu}}{\sqrt{1+\mu}}$$

On trouve pour Λ_L^2 les trois premiers termes de (A.VIII.2).

ANNEXE IX

Par définition $\dot{a}^{0}_{11\,2p} = \sum_{k} (b_{1k})^2 \; T_{2p}(z_k)$ $\qquad z_k = \dfrac{\omega_k}{\omega_m}$

T_{2p} polynôme de Tchebycheff d'ordre $2p$

$$\omega_k^2 = 2 \left[1 - \cos \varphi_3 + \chi (1 - \cos \varphi_1) + \chi (1 - \cos \varphi_2) \right]$$

$$T_{2p}(z_k) = T_p (T_2 (z_k)) = T_p (2 z_k^2 - 1)$$

$$2 z_k^2 - 1 = - \left[\cos \varphi_3 + \chi (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \right] (1 + 2\chi)^{-1}$$

$$b_{1k} = \left(\frac{2}{N^3}\right)^{1/2} \cos \left(\frac{\varphi_3}{2}\right) \exp i \, (\varphi_1 + \varphi_2)$$

En introduisant ces expression dans $\dot{a}^{0}_{11\,2p}$ et en passant à la limite $N \longrightarrow \infty$ on a :

$$\dot{a}^{0}_{11\,2p} = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \, d\varphi_2 \int_0^{\pi} d\varphi_3 (1 + \cos \varphi_3) \; \overline{T}_p \left\{ - \frac{\left[\cos \varphi_3 + \chi (\cos \varphi_1 + \cos \varphi_2) \right]}{1 + 2\chi} \right\}$$

en développant T_p on peut conduire les intégrations et

$$\dot{a}^0_{11\,2p} = q \sum_{m=0}^{q} (-1)^{2q-m} \frac{(2q-m-1)!}{m!} (1+2\chi)^{-2q+2m} \left(\sum_{n=0}^{q-m} \frac{\chi^{2(q-m-n)}}{(n!)^2} \frac{\left[2(q-m-n)!\right]}{\left[(q-m-n)!\right]^4} \right.$$

$p = 2q$

$$\dot{a}^0_{11\,2p} = \frac{2q+1}{2} \sum_{m=0}^{q} (-1)^{2q+1-m} \frac{(2q-m)!}{m!} (1+2\chi)^{2q-2m+1} \left(\sum_{n=0}^{q-m} \frac{n+1}{\left((n+1)!\right)^2} \chi^{2(q-m-n)} \frac{\left[2(q-m-n)!\right]}{\left[(q-m-n)!\right]^4} \right)$$

$p = 2q+1$

Cristal (001)	Particule incidente	θ_i	$\varphi = 0$	T_s (°K)	Mesure	Référence
LiF	He $E_i = 0{,}058$ eV	0		10	$\Phi(\theta_r, \varphi)$	2
LiF	He $E_i = 0{,}058$ eV, $E_i = 0{,}006$ eV	60	[010]	300	$\Phi(\theta_r, 0), \bar{v}_r, \bar{E}_r$	3
LiF-NaCl	He $E_i = 0{,}058$ eV à 0,143 eV	variable	[010] - [110]	> 300 LiF > 400 NaCl	$\Phi(\theta_r, 0), \bar{v}_r, \bar{E}_r$	4
LiF	He $E_i = 0{,}058$ eV	65	[010]	150	$\Phi(\theta_r, \varphi)$	5
NaF	He $E_i = 0{,}027$ à 0,077 eV	65	[010]	140	"	6 - 9 - 11
LiF	He_4, He_3, H_2, D_2 $(E_i)_M = 300$°K	variable	[110] - [010]	300	"	7[a]
"	" " " " $(E_i)_M$ variable	"	" "	300	"	7[b]
"	H $(E_i)_M = 290$°K	"	[010]	300	"	8 - 13
"	He $E_i = 0{,}015$ eV	"	[010]	300	"	10
NaF	H, D-$E_i = 0{,}060$ eV, $(E_i)_M = 300$°K	"	[110]	255-640	"	14
LiF	He, Ne, H^2 $E_i = 0{,}058$ eV	"	[110]	10-80	"	15
LiF	Ne, Ar, $E_i = 0{,}058$ eV	"	[010]	150	"	16
LiF	Ne, Ar, Kr, Xe $(E_i)_M$ 300 à 900°K	"	[010] [110]	300	$\Phi(\theta_r, 0)$	17

$2 k_B T$ 0,0172 eV pour T = 100°K

TABLEAU I

Cristal	Particule incidente	θ_i	$\varphi = 0$	T_s (°K)	Mesure	Contrôle	P(mm Hg)	Référence
W (110)	He-Ne-Ar-D^2 $(E_i)_M$ = 295°K	20 à 70	[110]	375 - 775	$n_v(\theta_r, 0)$	DEL	$5\ 10^{-11}$	18
W (112)	He E_i = 0,064 eV	30 à 60	$[1\bar{1}0]$, $[1\bar{1}1]$	> 1200	$\Phi(\theta_r, 0)$		10^{-9}	19
W (112)	He-Ne $(E_i)_M$ = 295°K	40	$[1\bar{1}0]$	1173	$n_v(\theta_r, 0)$	DEL-A	$5\ 10^{-10}$	20
Au (111)	He-Ne-Ar-Xe $(E_i)_M$ = 300°K à	10 à 70	?	560	$\Phi(\theta_r, 0)$	rayons X	10^{-7}	21
Ag (111)	" "	10 à 70	?	560	$\Phi(\theta_r, 0)$	rayons X	10^{-7}	22
Ni (111)	" " 2500°K	"	?	"	"	"	"	23
Cu (100)	He-Ne-Ar E_i = 0,064 eV	30 à 60	[100], [110]	373 - 773	$\Phi(\theta_r, 0), \bar{v}_r, \bar{E}_r$	A	10^{-9}	24
Pt (100)	He $(E_i)_M$ = 300°K	45	?	450 à 1200	$n_v(\theta_r, 0)$	DEL	10^{-8}	25
Pt (111)	He-Ne-Ar-Kr-Xe $(E_i)_M$=300°-973°K	15 à 70	?	373 à 773	$n_v(\theta_r, 0)$	DEL	10^{-10}	26
Pt (111)	Ar-H^2-CO-N^2 $(E_i)_M$ = 300°K	45	?	300	$n_v(\theta_r, 0)$	DEL	10^{-9}	27
Pt (111)	He-D^2 $(E_i)_M$ = 300 à 700°K	45	?	373 à 773	$\Phi(\theta_r, 0)$	DEL	$5\ 10^{-10}$	28
W (110)	He-Ne-Ar-Kr-Xe-D^2 $(E_i)_M$ =295°K	45	?	370 à 1300	"	"	"	29
Ag (111)	He-Ne-Ar-Kr-Xe-H^2 " "	20 à 65	?	296 à 573	"	"	"	30
Pt polyc.	Ar E_i = 0,06 - 0,188 eV	20 à 80	?	1273	$\Phi(\theta_r, 0)\ \bar{v}_r, \bar{E}_r$		10^{-7}	31
"	Ar E_i = 0,06 eV	55	?	1173	$\Phi(\theta_r, \varphi)\ \bar{v}_r, \bar{E}_r$		$2\ 10^{-7}$	32
Ag (111)	He E_i = 0,007, 0,013, 0,064 eV	77	?	560	$n_v(\theta_r, \varphi)\ \bar{v}_r, \bar{E}_r$		$2\ 10^{-7}$	33
Ag (111)	Ne-Ar E_i = 0,06 à 2,5 eV	30 à 70	?	560	$n_v(\theta_r, 0)$		$2\ 10^{-7}$	34
Ag (111)	Ne-Ar E_i = 0,06 à 1,4 eV	50	?	560	$n_v(\theta_r, \varphi)\ \bar{v}_r, \bar{E}_r$		$2\ 10^{-7}$	35
Ag (111)	Ne-Ar E_i = 0,06 à 8 eV	50 à 70	?	560	$n_v(\theta_r, 0)$		10^{-8}	36

TABLEAU II

DEL diffraction électrons lents

A spectroscopie Auger

Ag-He $\beta = 3$ $\mu = 0,037$ $\Omega_L = 9,1748$ $\frac{\Omega_L}{\Omega_m} = 3,419$ $(\frac{\beta}{\mu}+\beta)^{1/2} = 9,1695$

E_i cal/mol	λ Å	E_{iN} cal/mol	θ_i °	T_s °K	$\bar{E}_D$ cal/mol	$\bar{\tau}_i$	$\bar{\tau}_m$	$\bar{\ell}$ Å	figure correspondante
161	1,7	8,14	77	550	116	1,57	0,649	0,829	22 - (1)
269	1,35	13,61	"	"	223	1,57	0,640	1,03	22 - (2)
1490	0,60	75,4	"	"	183	1,18	0,585	1,89	23
1180	0,67	210,7	65	296	259	0,945	0,534	1,25	24
"	"	590	45	"	614	0,875	0,479	0,907	"
"	"	1041	20	"	1035	0,848	0,451	0,425	"

$t_{secondes} = 9,35.\ 10^{-14}\ \tau$ $x_D = 0,08$ Å $X = 1,073$ Å

λ longueur d'onde associée

TABLEAU III

Ar-Pt $\beta = 1$ $\mu = 0,205$ $T_s = 1273°K$

E_i cal/mol	θ_i	E_{iN} cal/mol	$\bar{E}_D$ cal/mol	$\bar{\tau}_i$	$\bar{l}$ Å
1395	80	42	185	6,13	2,80
"	55	458	2157	5,69	2,16
"	40	818	2322	5,43	1,618
4360	80	131	975	6	4,84
"	65	780	2310	5,46	4,06
"	40	2560	2872	4,60	2,42

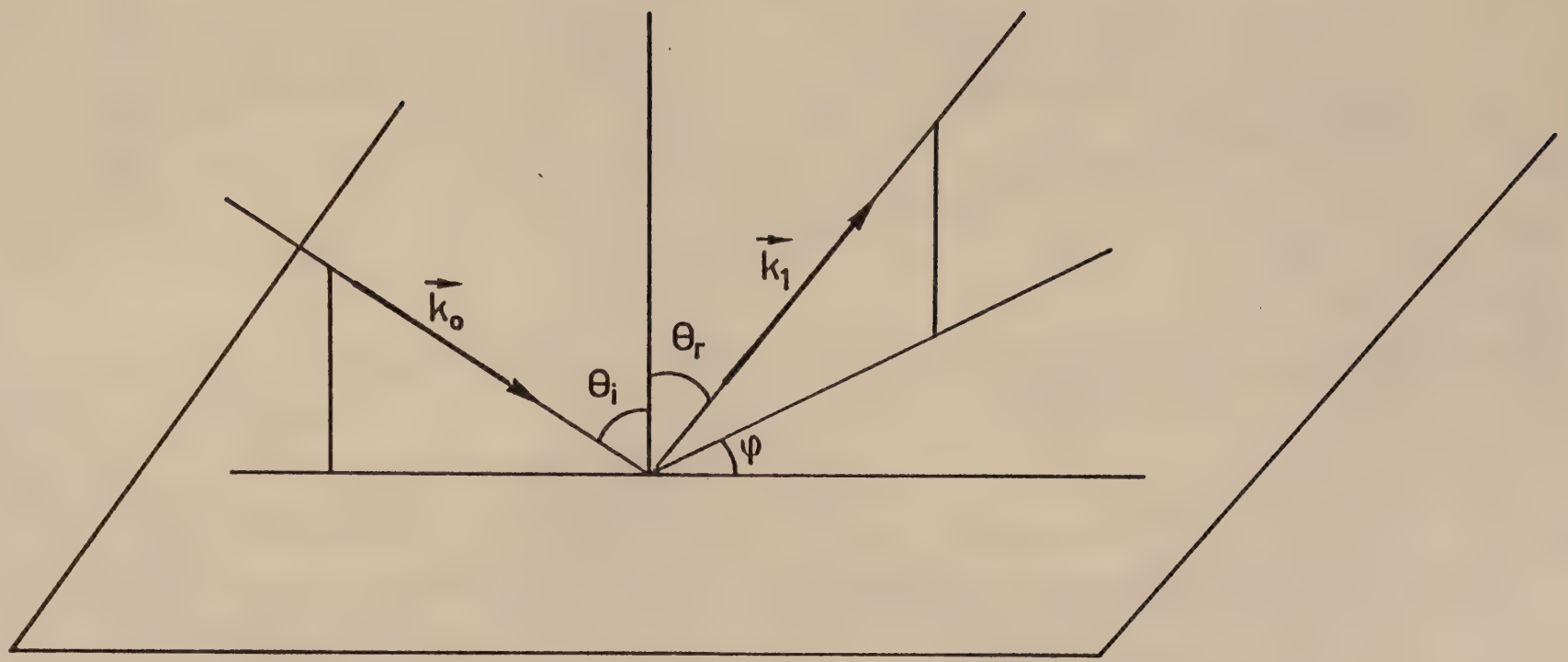
$$t_{secondes} = 8,59.10^{-14}\ \tau$$

$x_D = 0,198$ Å $\qquad X = 2,657$ Å

TABLEAU IV

		μ	Ω_L	Ω_L/Ω_m	couplage aux modes normaux $\sum_{\Omega=0}^{\Omega_m} A_{oo}(\Omega)$	limite inférieure $\mu(1+\mu)^{-1}$ - $\beta\to\infty$
He	Ag (111)	0,037	9,17	3,42	0,0379	0,0356
	Cu (100)	0,063				0,0592
Ne	Ag (111)	0,185	4,43	1,65	0,20	0,156
	Cu (100)	0,314	6,52	2,43	0,263	0,239
Ar	Ag (111)	0,370	3,96	1,48	0,354	0,270
	Cu (100)	0,629	5,19	1,94	0,437	0,386
	Pt	0,205	n'existe pas		1	

TABLEAU V



φ = angle du plan d'incidence et du plan de diffusion .

Fig.1

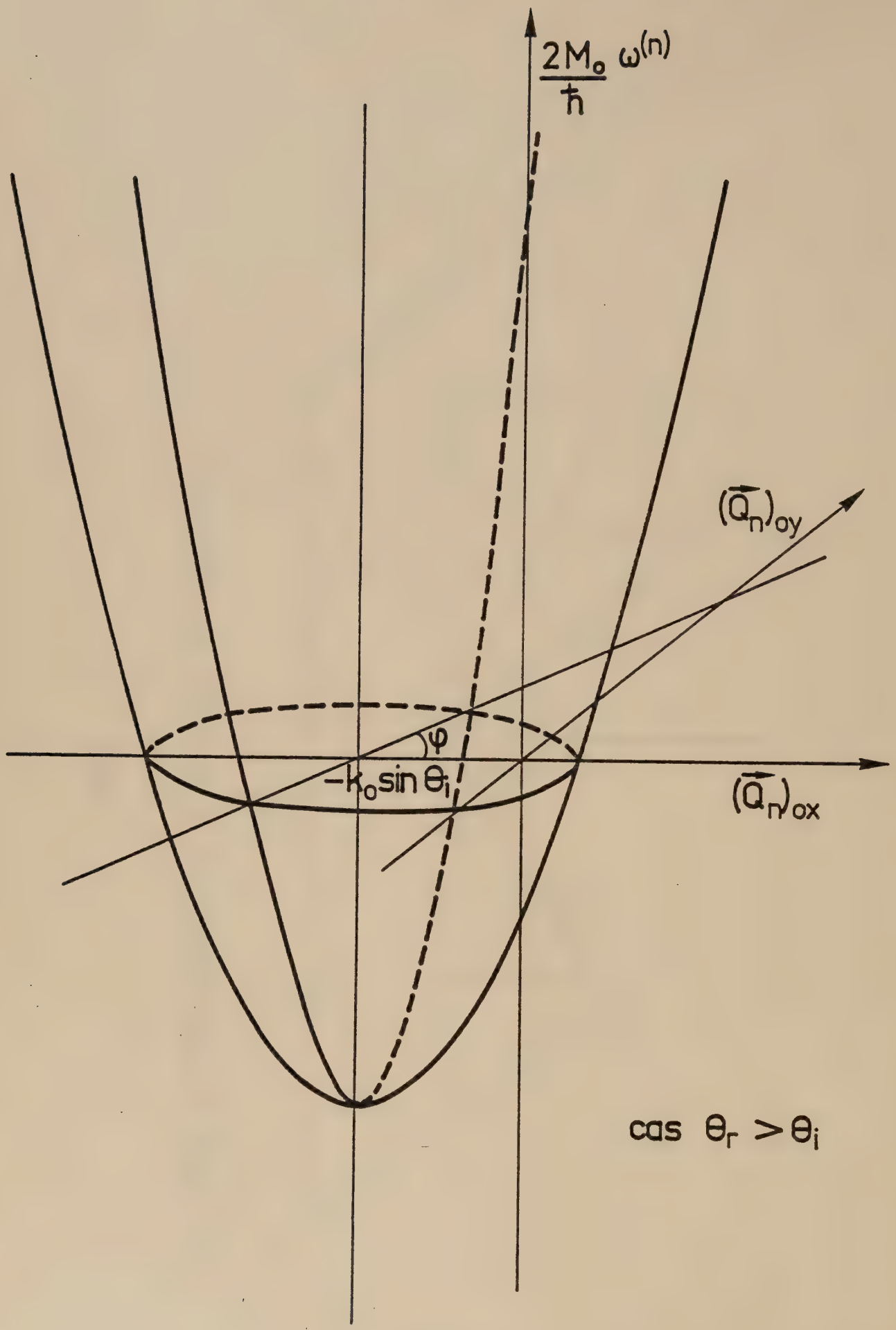
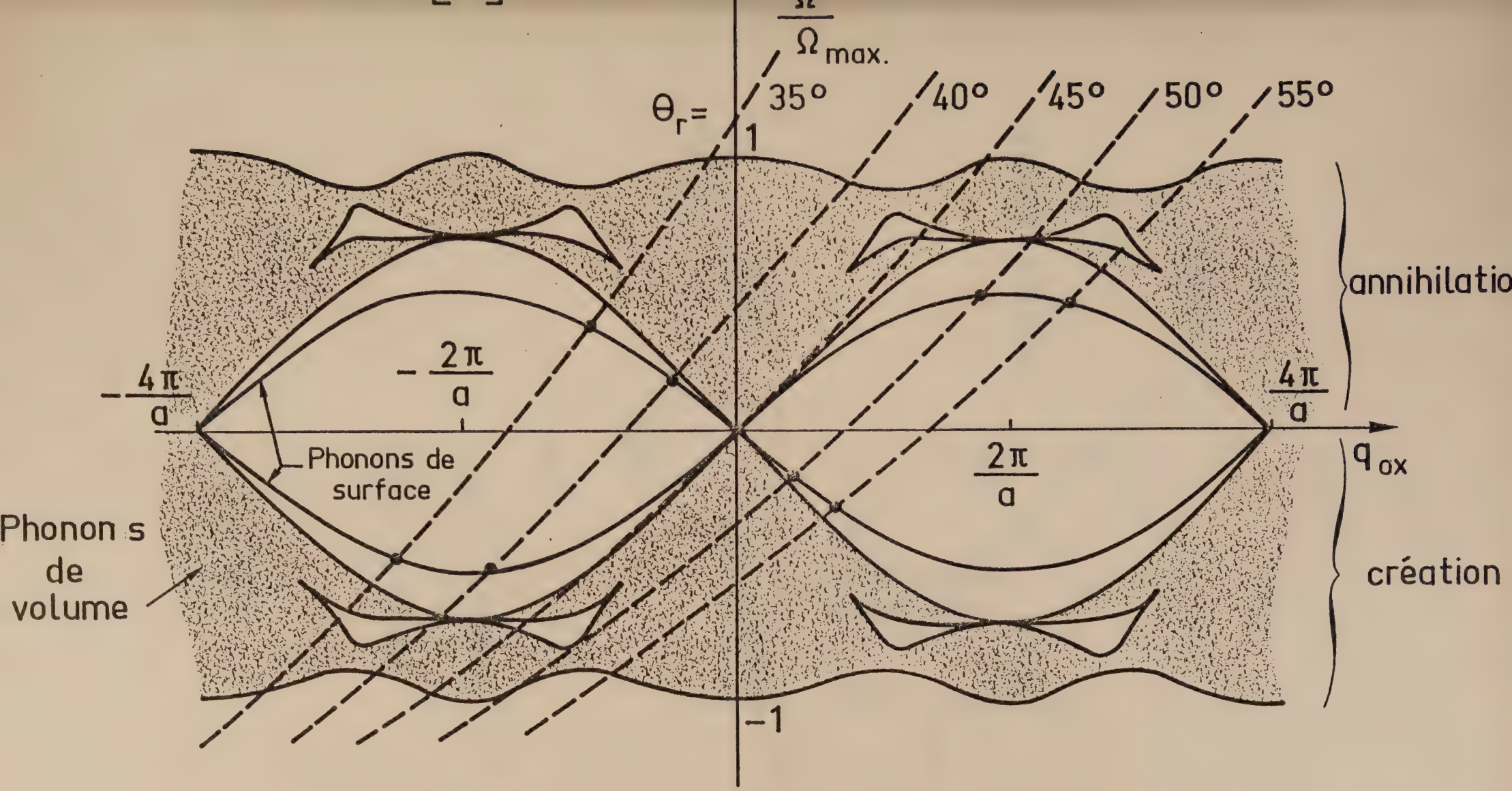

$\frac{2M_o}{\hbar}\omega^{(n)}$
$(\vec{Q}_n)_{oy}$
φ
$-k_o \sin\theta_i$
$(\vec{Q}_n)_{ox}$
cas $\theta_r > \theta_i$

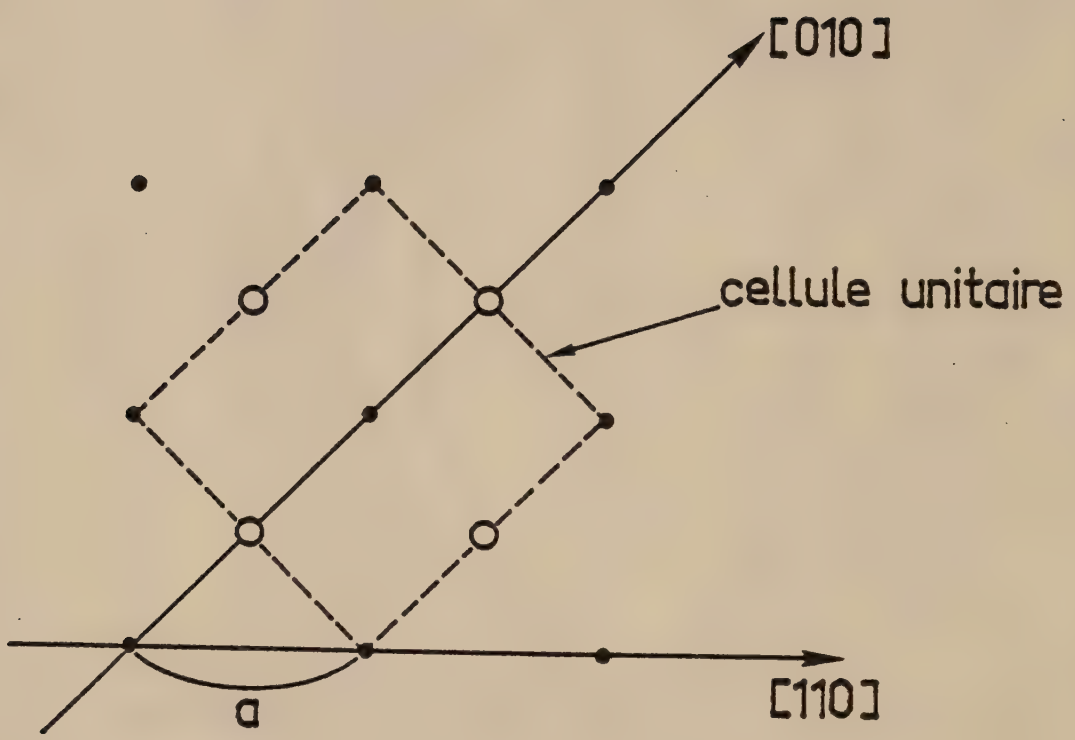
Fig. 2



--- parabole donnant les échanges possibles à 1 phonon

$\theta_r = c^{te}, \varphi = 0$, pour He $\begin{cases} \theta_i = 45° \\ E_i = 0{,}064\ eV \end{cases}$

Fig. 3



	a (Å)
Li F	2,84
Na F	3,27
Na Cl	3,99

Fig. 4

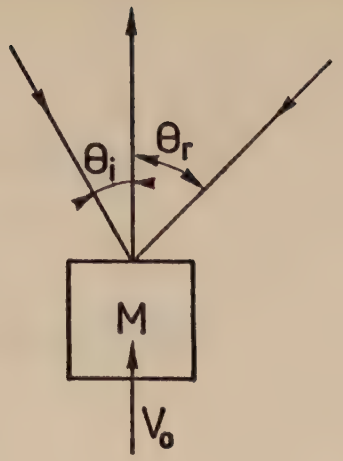


Fig. 5a

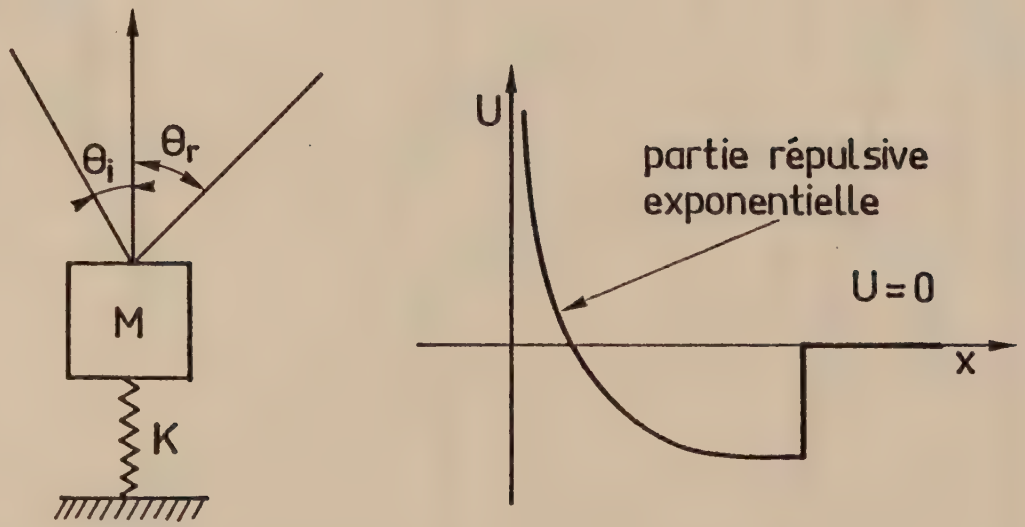


Fig. 5b

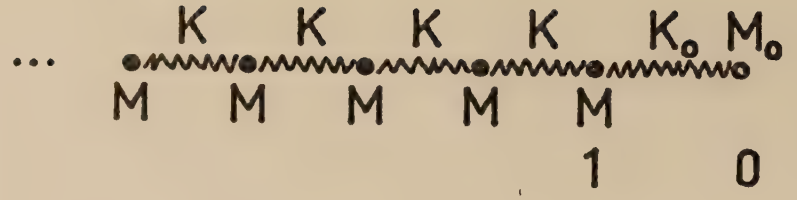


Fig. 6a

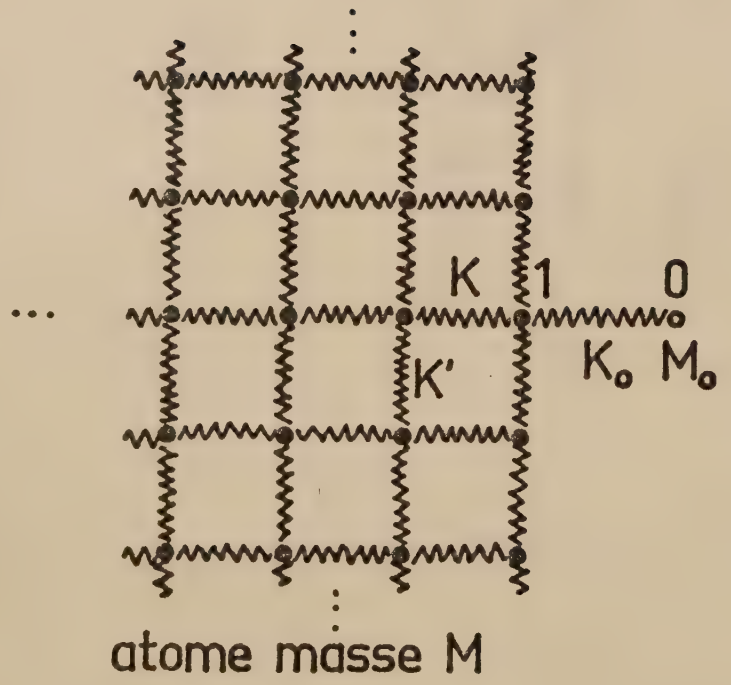
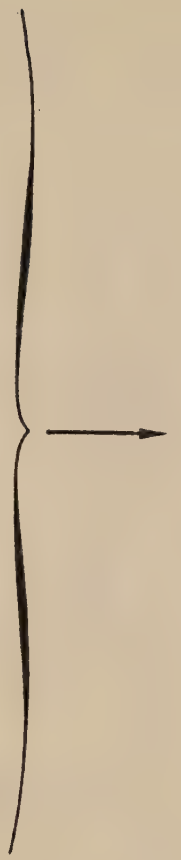
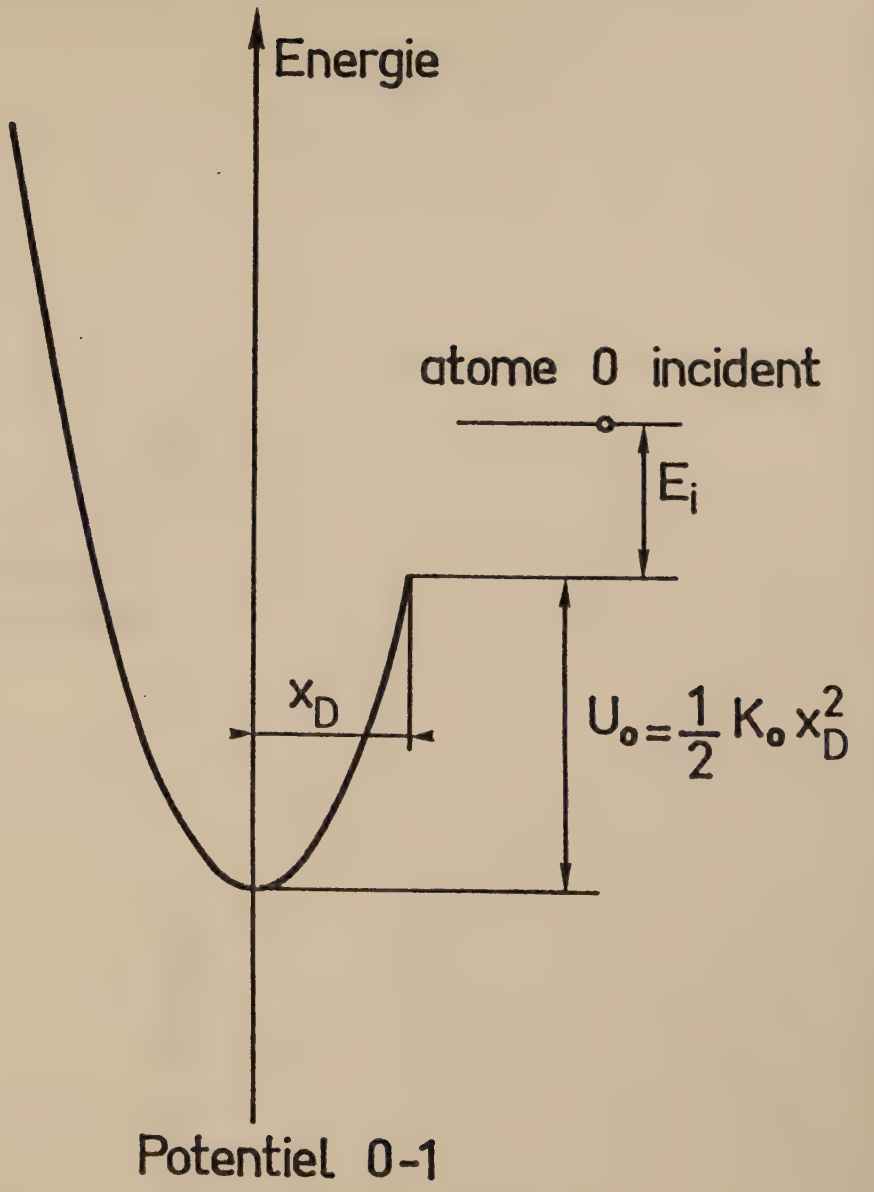


Fig. 6b





$$\mu = \frac{M_o}{M} \qquad \beta = \frac{K_o}{K}$$

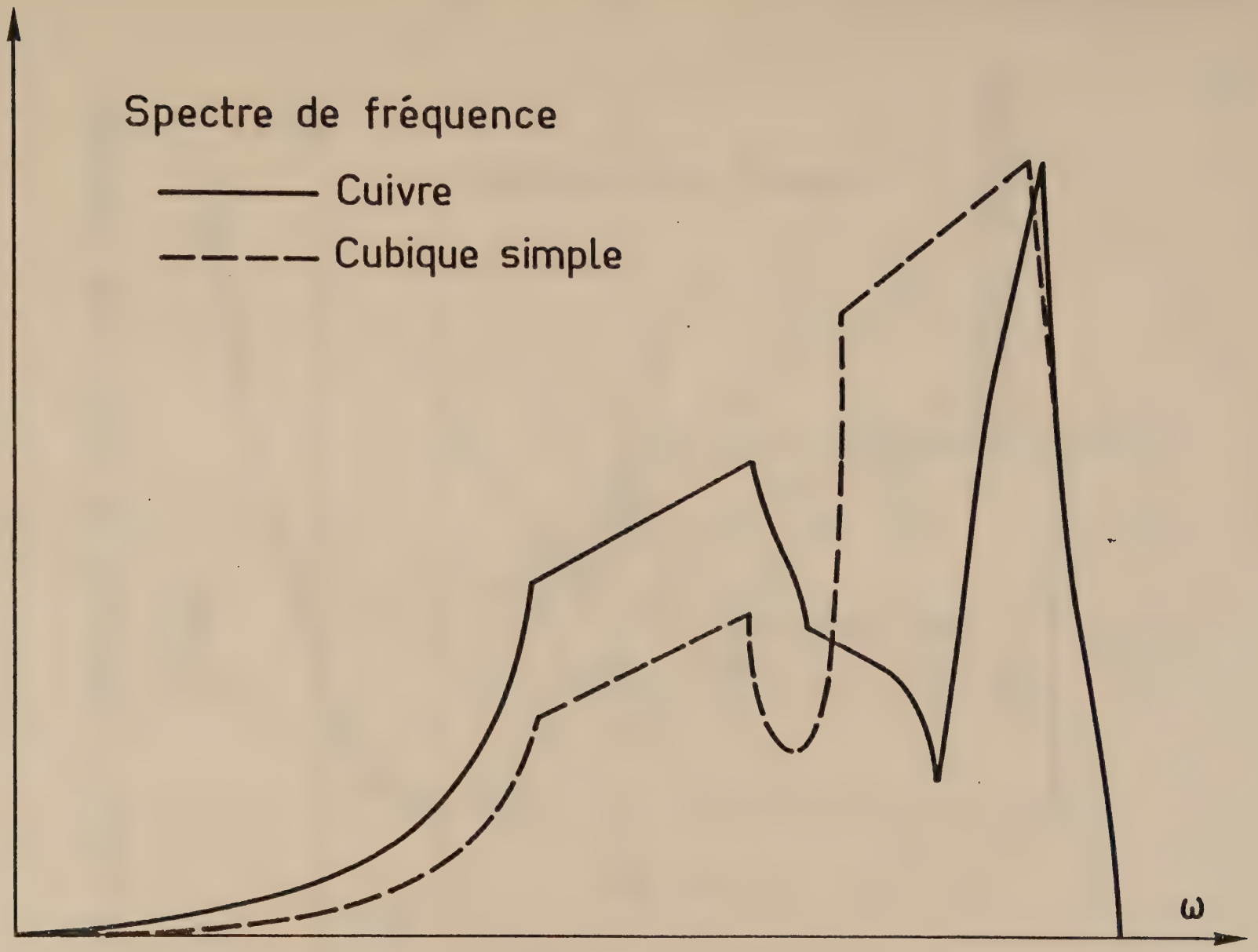
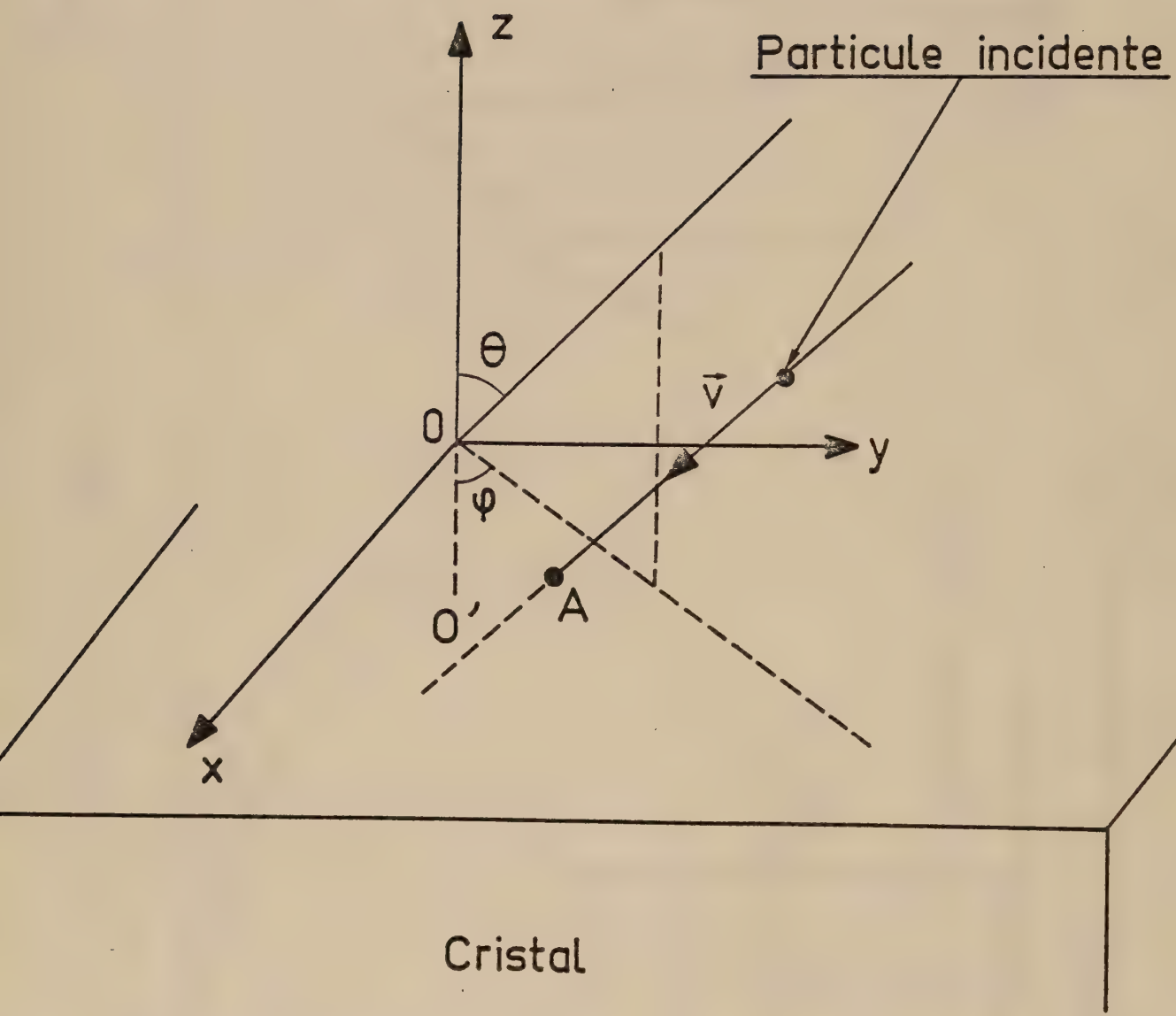


Fig. 7



0 : position d'équilibre de la particule adsorbée

Fig. 8

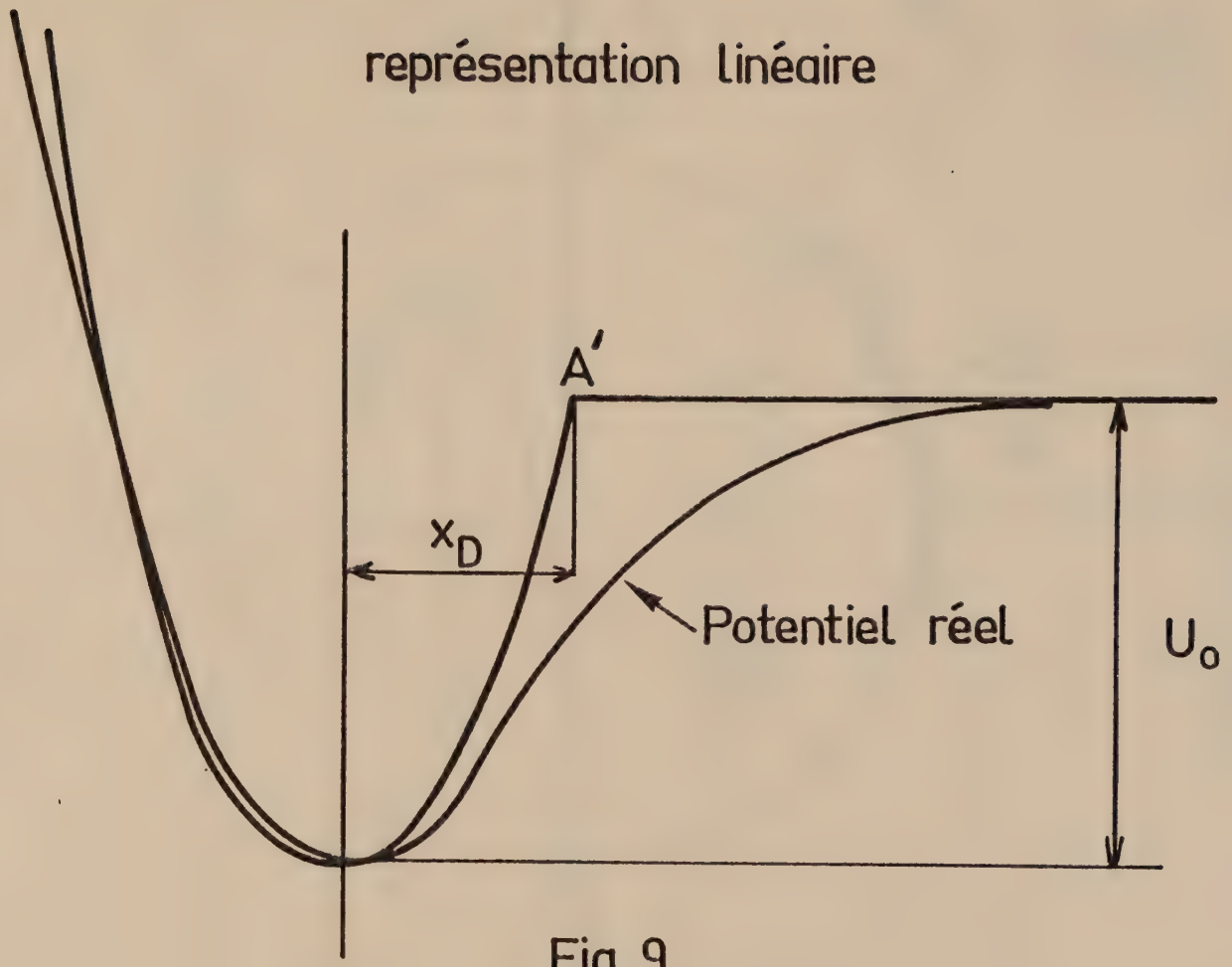


Fig. 9

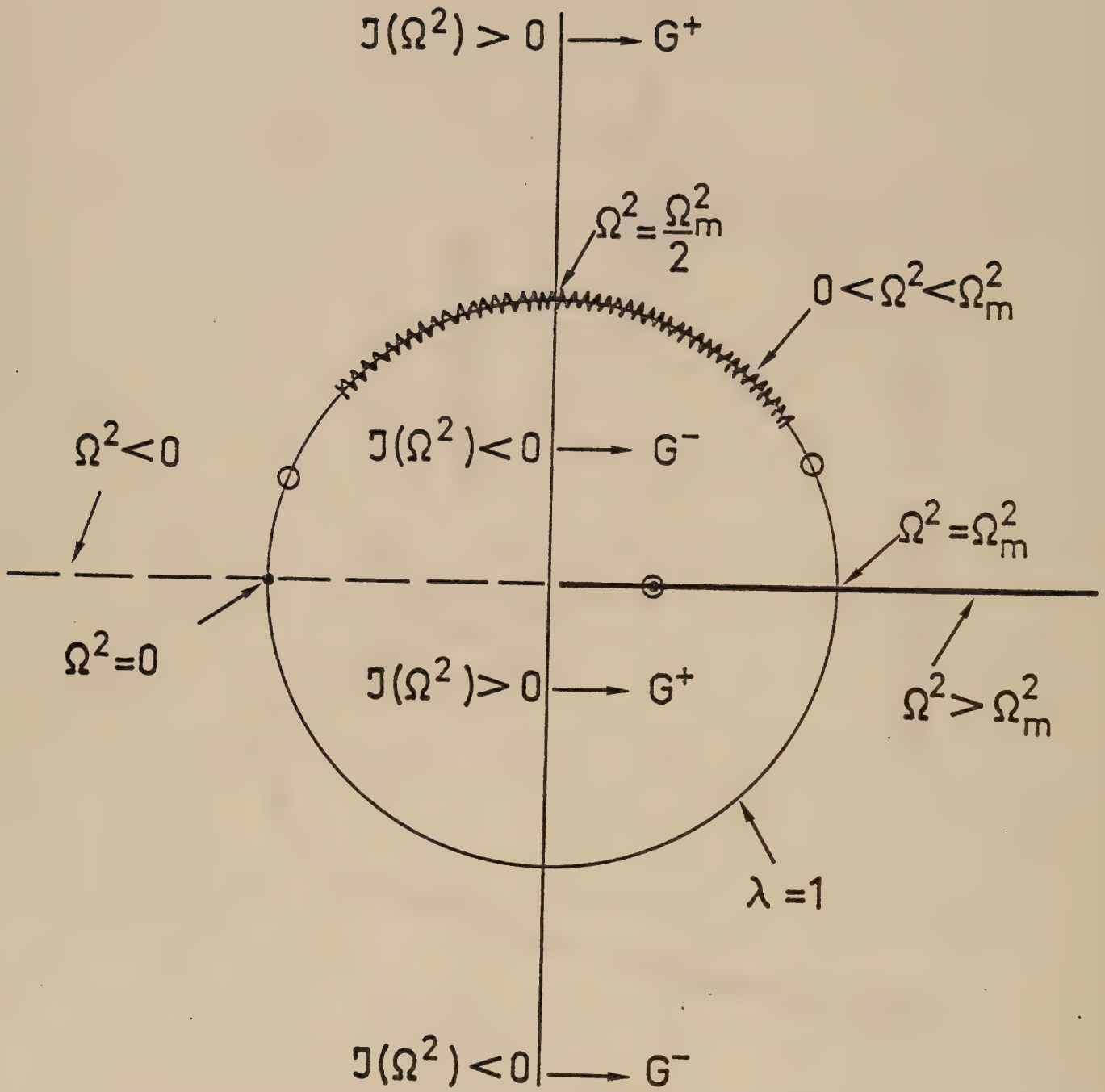

$\Im(\Omega^2) > 0$
G^+
$\Omega^2 = \frac{\Omega_m^2}{2}$
$0 < \Omega^2 < \Omega_m^2$
$\Omega^2 < 0$
$\Im(\Omega^2) < 0$
G^-
$\Omega^2 = \Omega_m^2$
$\Omega^2 = 0$
$\Im(\Omega^2) > 0$
G^+
$\Omega^2 > \Omega_m^2$
$\lambda = 1$
$\Im(\Omega^2) < 0$
G^-

Fig. 10

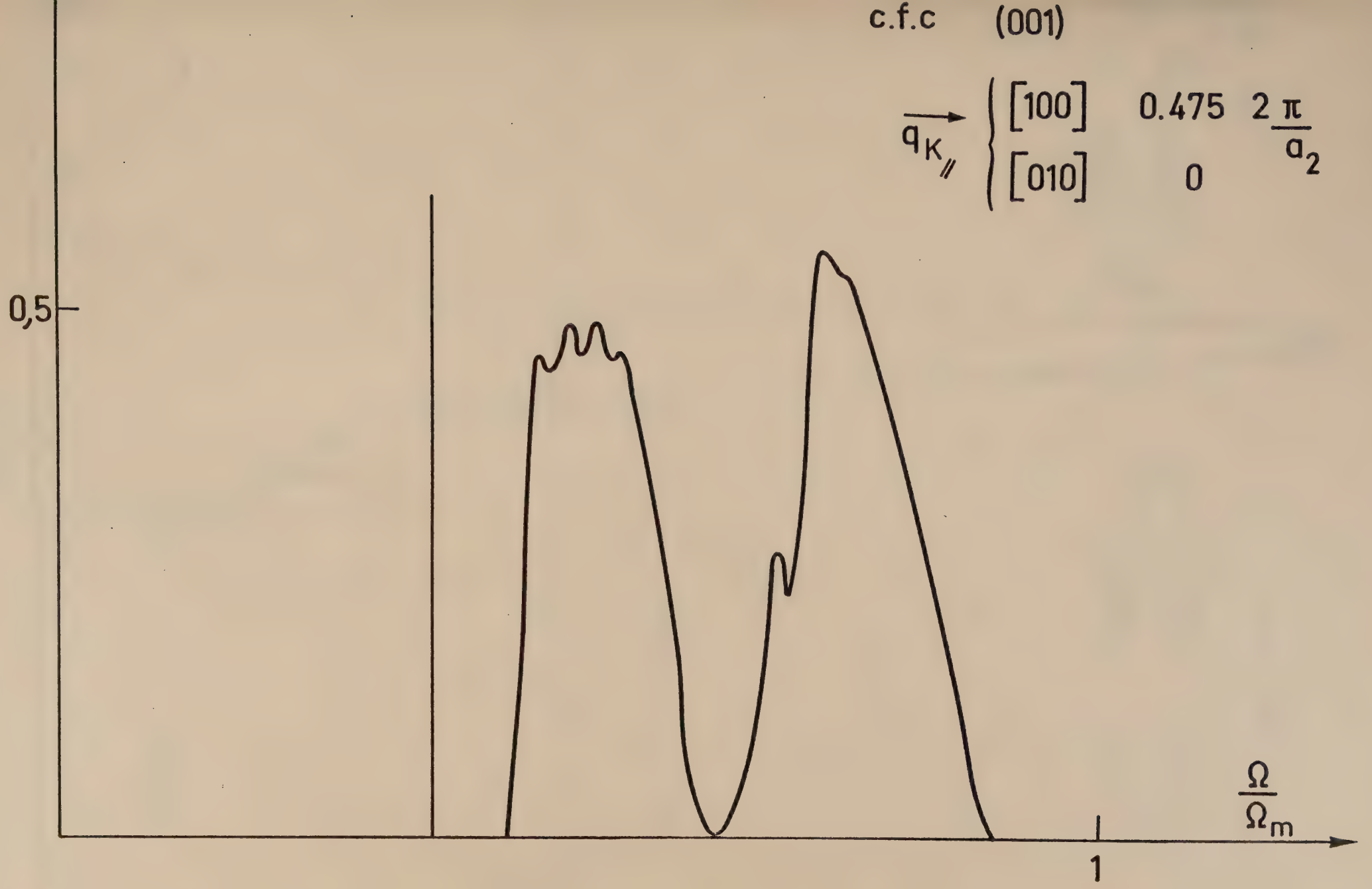

c.f.c (001)
$\overrightarrow{q_{K_{//}}}$
[100] 0.475 $2\frac{\pi}{a_2}$
[010] 0
0,5
$\frac{\Omega}{\Omega_m}$
1

Fig. 11

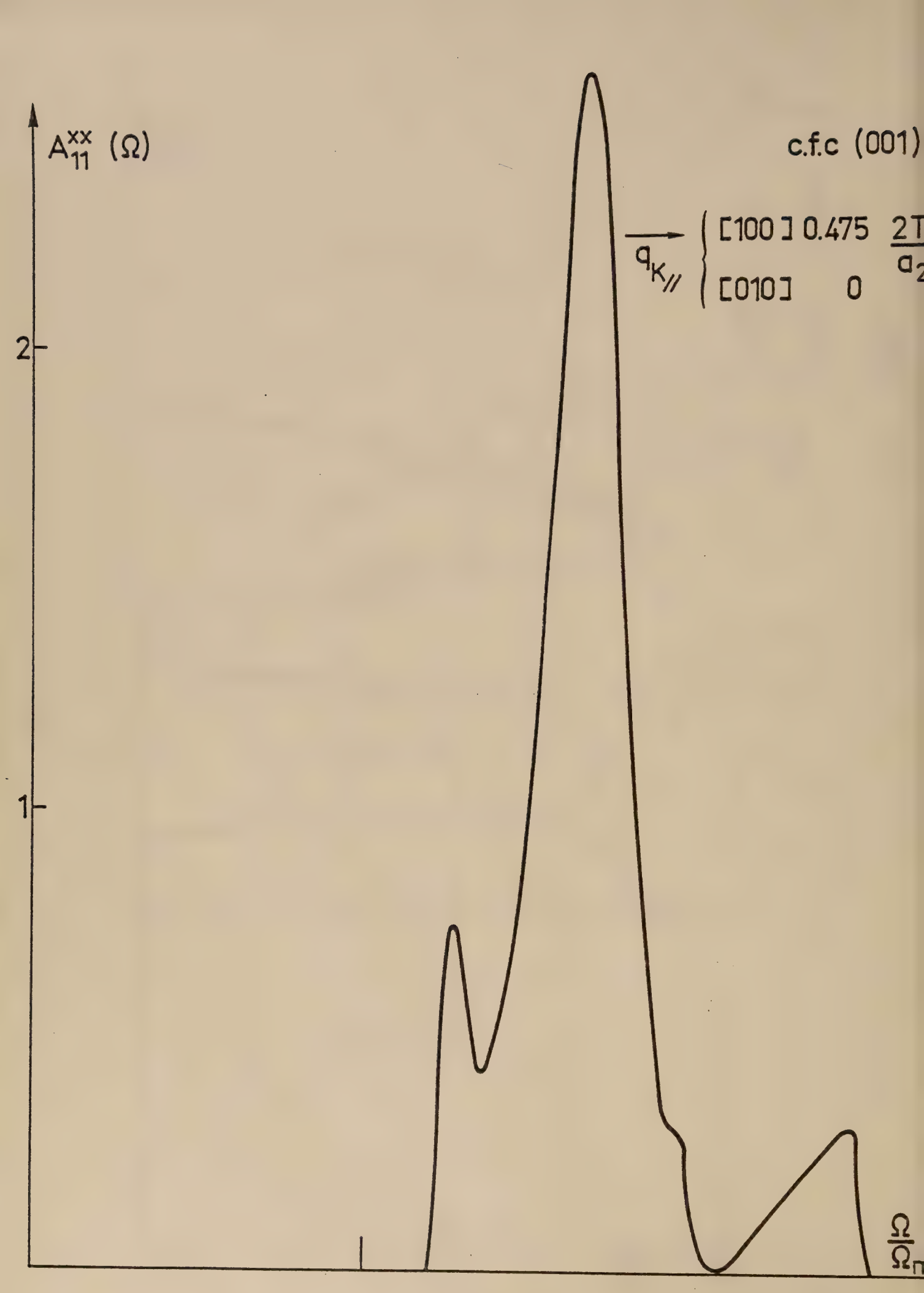

A_{11}^{xx} (Ω)
c.f.c (001)
$q_{K//}$
[100] 0.475 $\frac{2\pi}{a_2}$
[010] 0
2
1
$\frac{\Omega}{\Omega_n}$

Fig. 12

$A_{11}^{xz}(\Omega)$

c.f.c (001)

$\overrightarrow{q_{K//}}$ { [100] 0.475 $\frac{2\pi}{a_2}$; [010] 0 }

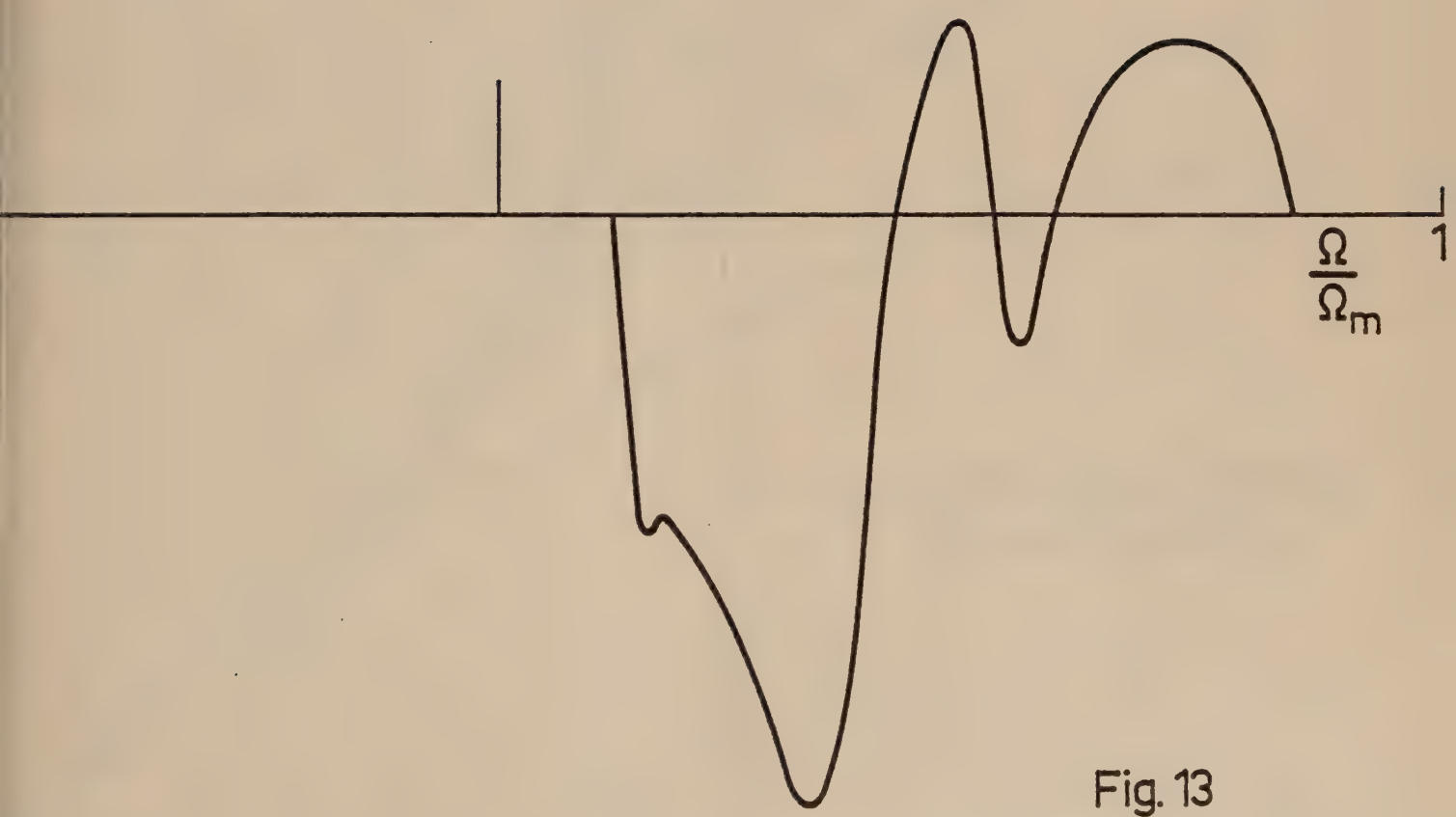


Fig. 13

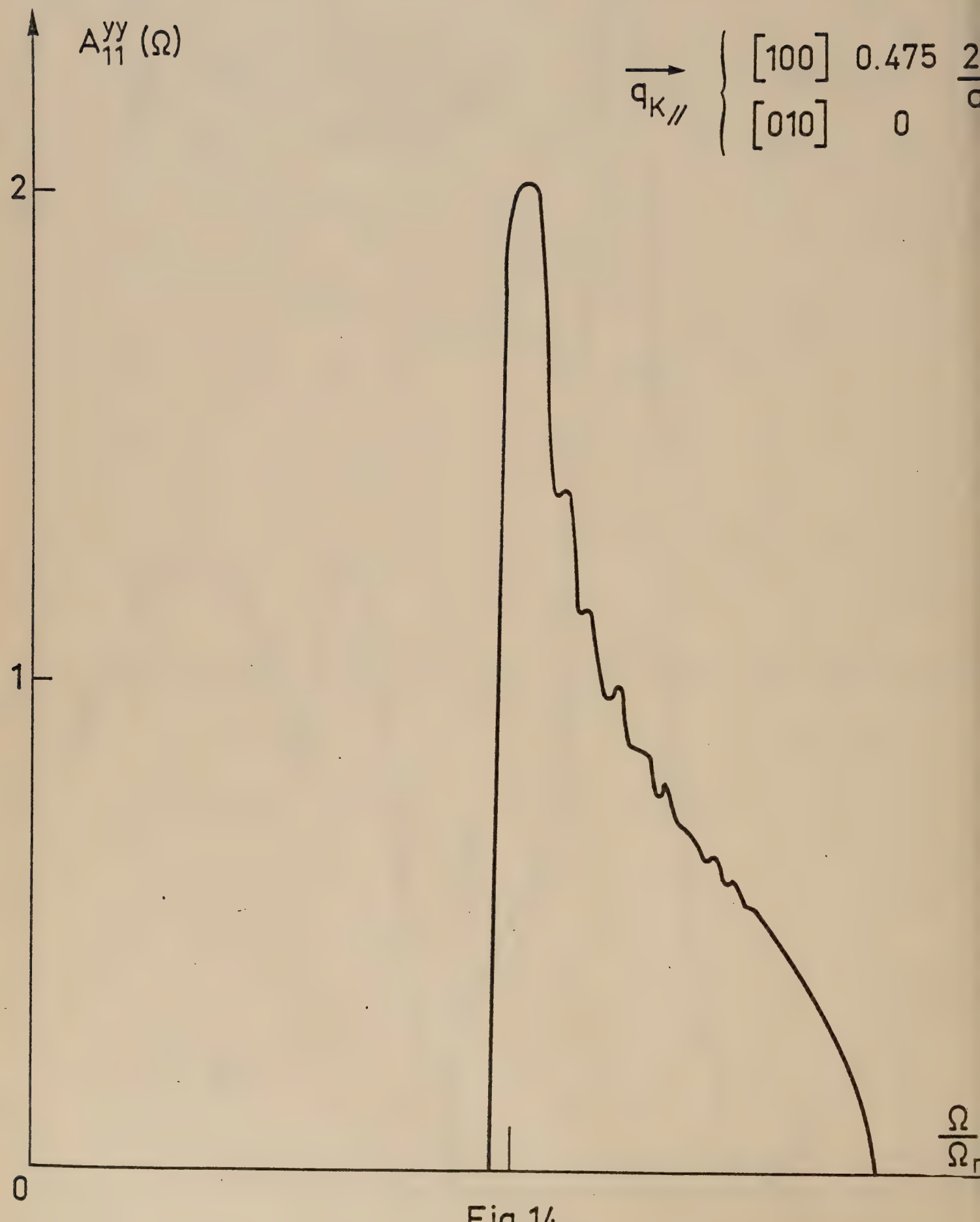


Fig.14

Ω_m

cfc (001) [100]

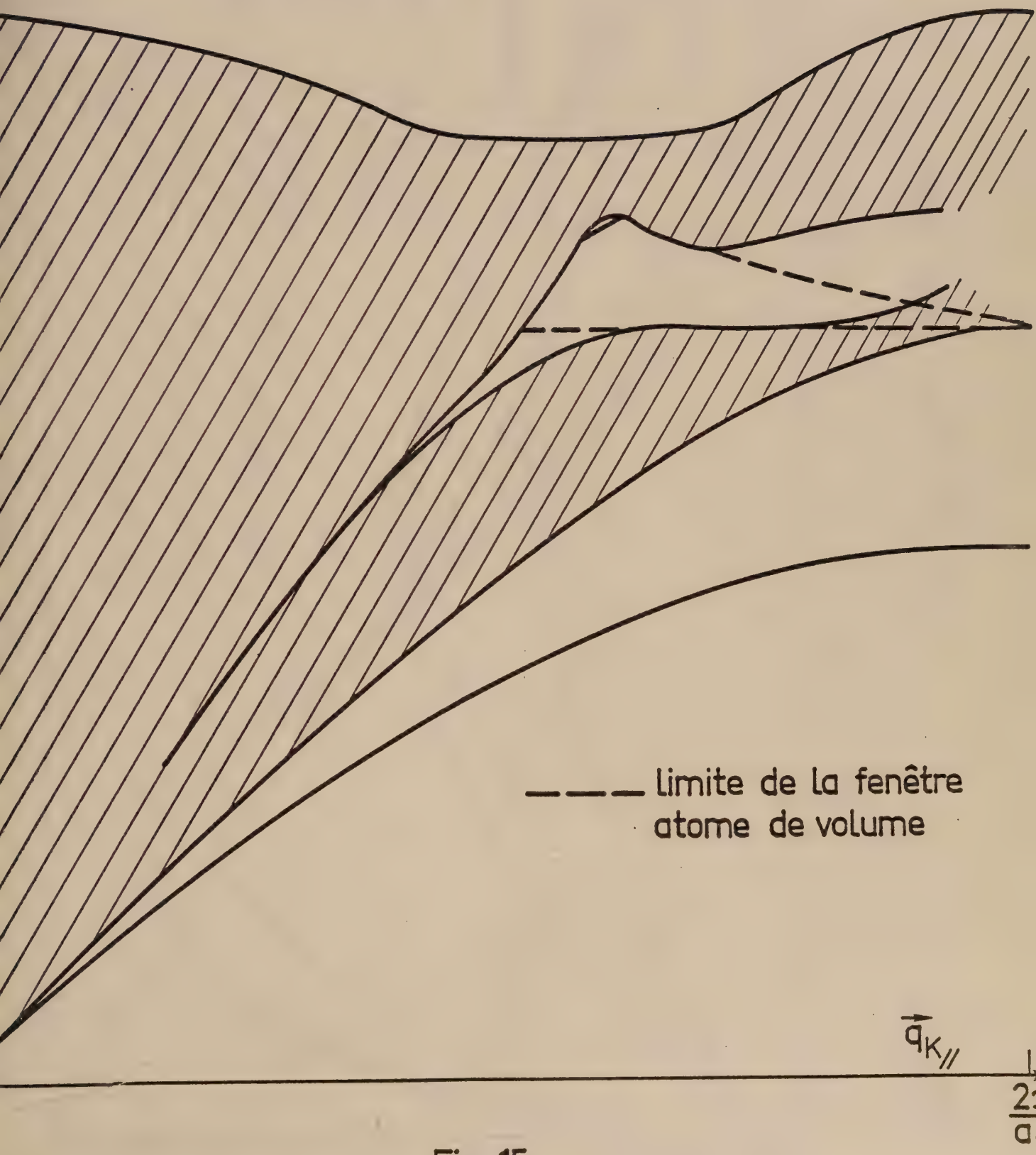


Fig. 15

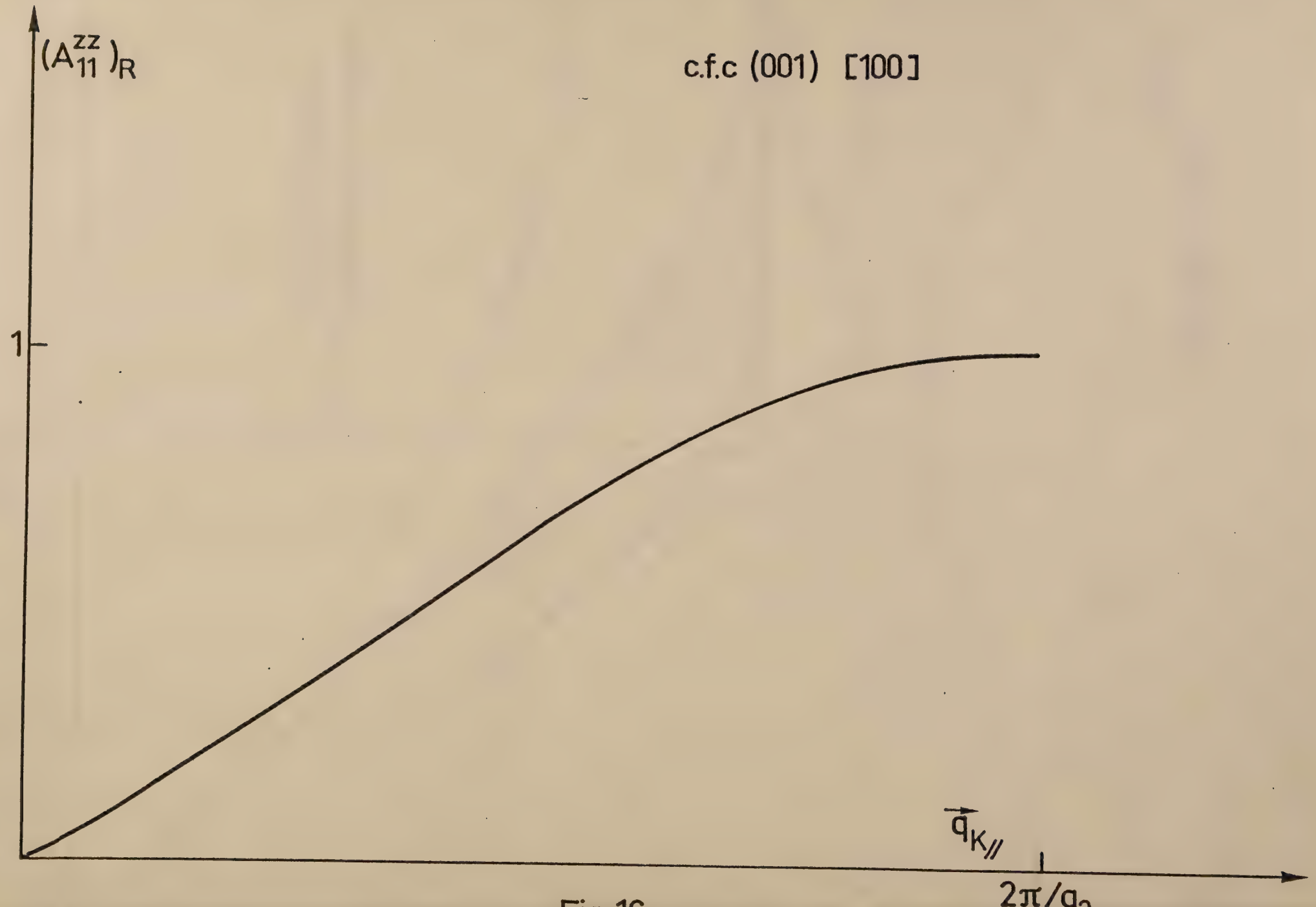


Fig. 16

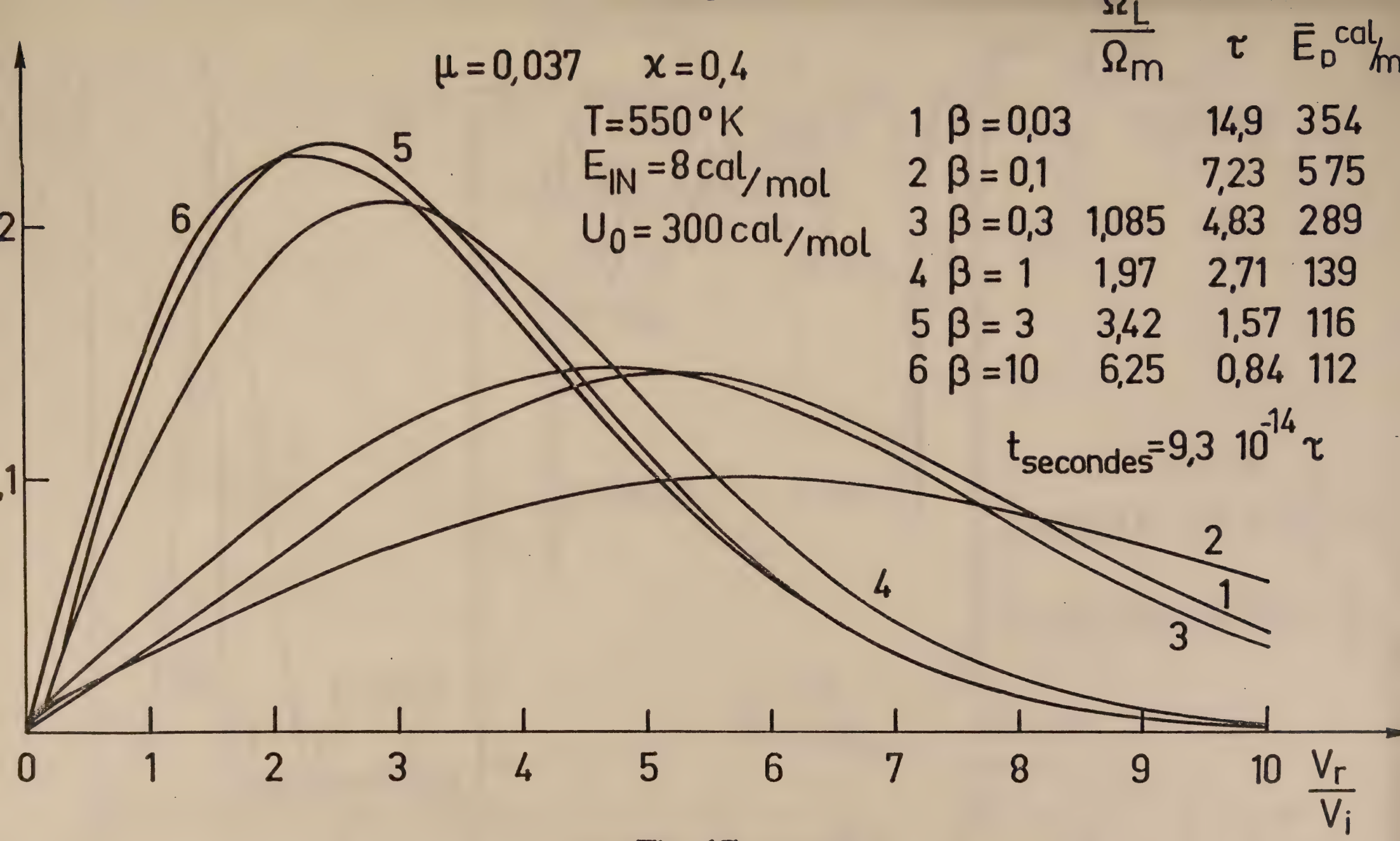

μ = 0,037 x = 0,4
T = 550° K
E_IN = 8 cal/mol
U_0 = 300 cal/mol
ΩL/Ωm
τ
Ē_D cal/m
1 β = 0,03 14,9 354
2 β = 0,1 7,23 575
3 β = 0,3 1,085 4,83 289
4 β = 1 1,97 2,71 139
5 β = 3 3,42 1,57 116
6 β = 10 6,25 0,84 112
t_secondes = 9,3 10^-14 τ
2
,1
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
Vr/Vi

Fig. 17

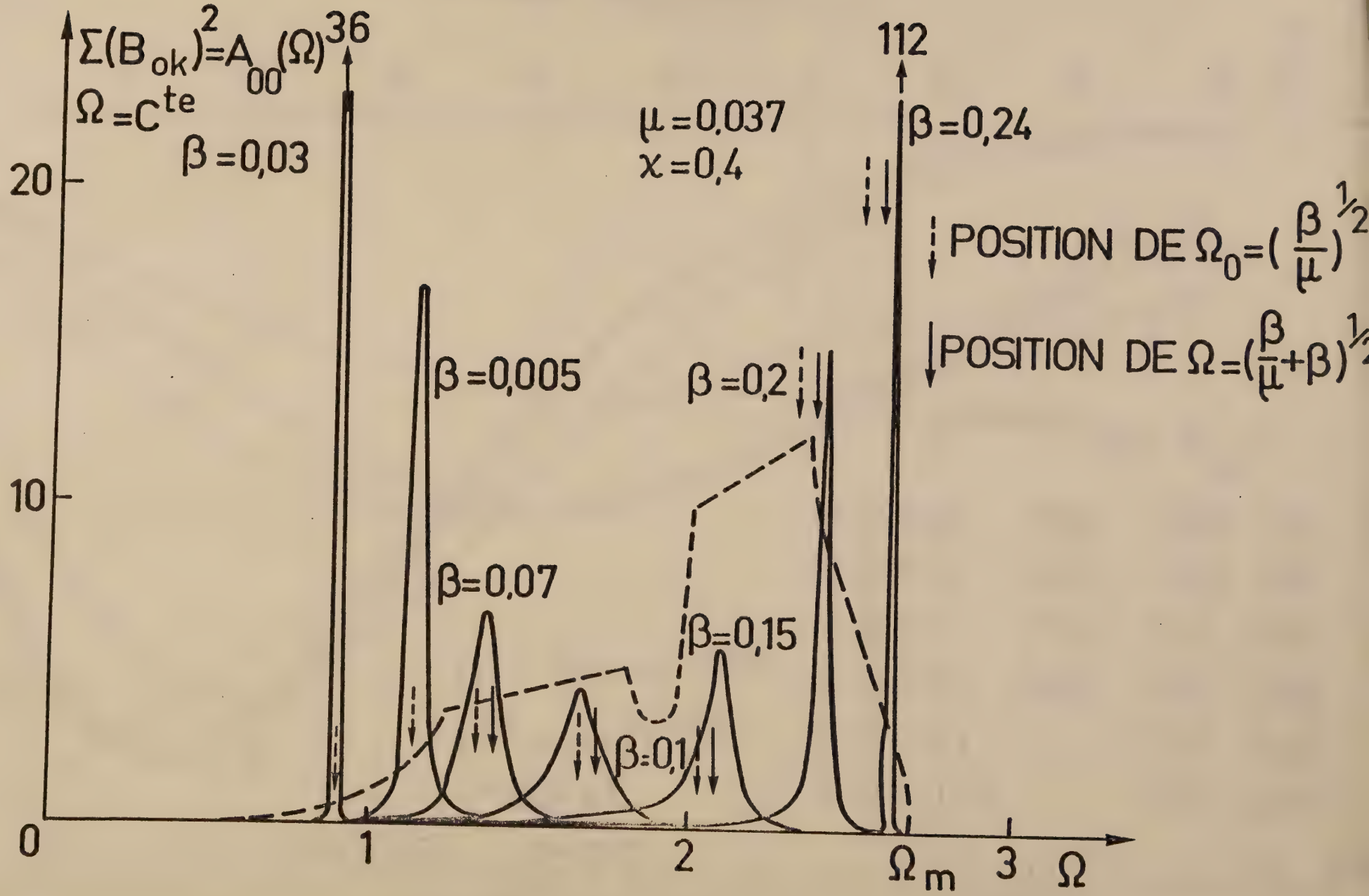

MODES NORMAUX
$\Sigma(B_{ok})^2 = A_{00}(\Omega)$
$\Omega = C^{te}$
$\beta = 0{,}03$
$\mu = 0{,}037$
$\chi = 0{,}4$
36
112
20
10
0
1
2
Ω_m
3
Ω
$\beta = 0{,}24$
POSITION DE $\Omega_0 = (\frac{\beta}{\mu})^{1/2}$
POSITION DE $\Omega = (\frac{\beta}{\mu}+\beta)^{1/2}$
$\beta = 0{,}005$
$\beta = 0{,}2$
$\beta = 0{,}07$
$\beta = 0{,}15$
$\beta = 0{,}1$

Fig. 10

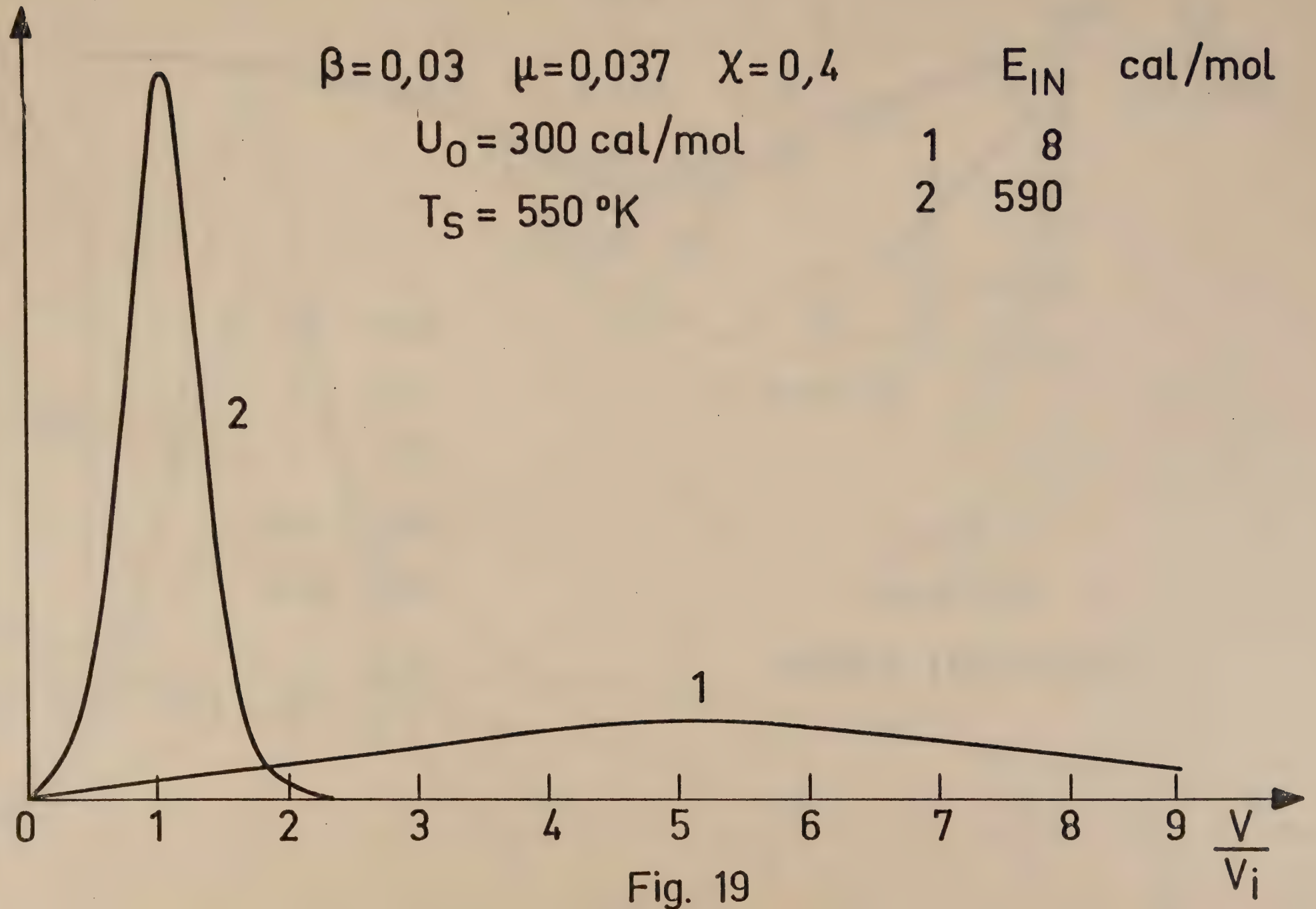

He –Ag
β = 0,03 μ = 0,037 χ = 0,4
U0 = 300 cal/mol
TS = 550 °K
EIN cal/mol
1 8
2 590
2
1
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9
V/Vi

Fig. 19

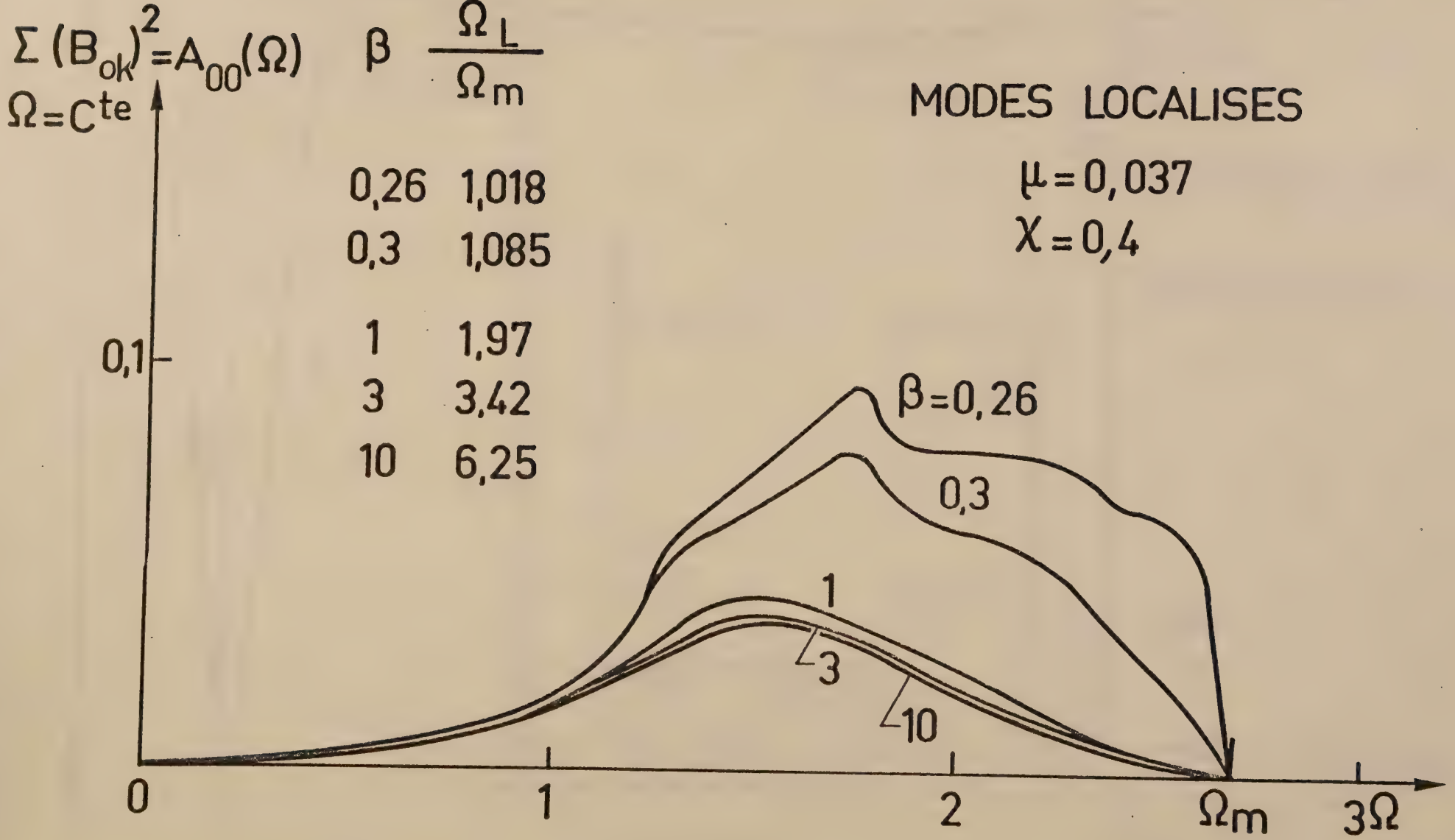

$\Sigma (B_{ok})^2 = A_{00}(\Omega)$
$\Omega = C^{te}$
β $\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$
0,26 1,018
0,3 1,085
1 1,97
3 3,42
10 6,25
MODES LOCALISES
$\mu = 0,037$
$\chi = 0,4$
0,1
$\beta = 0,26$
0,3
1
3
10
0
1
2
Ω_m
3Ω

Fig. 20

He – Ag

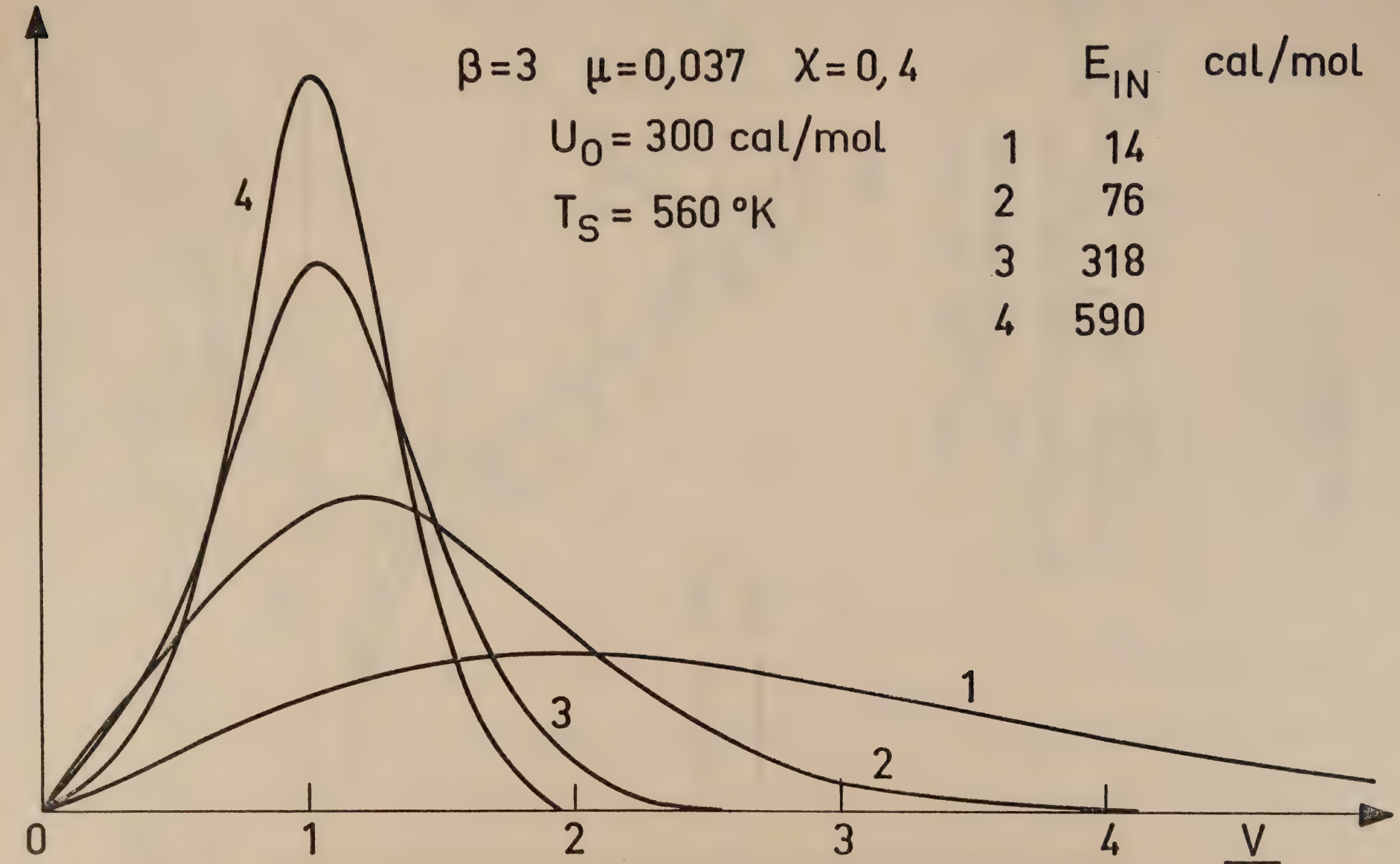

β=3 μ=0,037 χ=0,4
U_0 = 300 cal/mol
T_S = 560 °K
E_{IN} cal/mol
1 14
2 76
3 318
4 590
4
3
2
1
0
1
2
3
4
V/Vi

Fig – 21

Ag – He

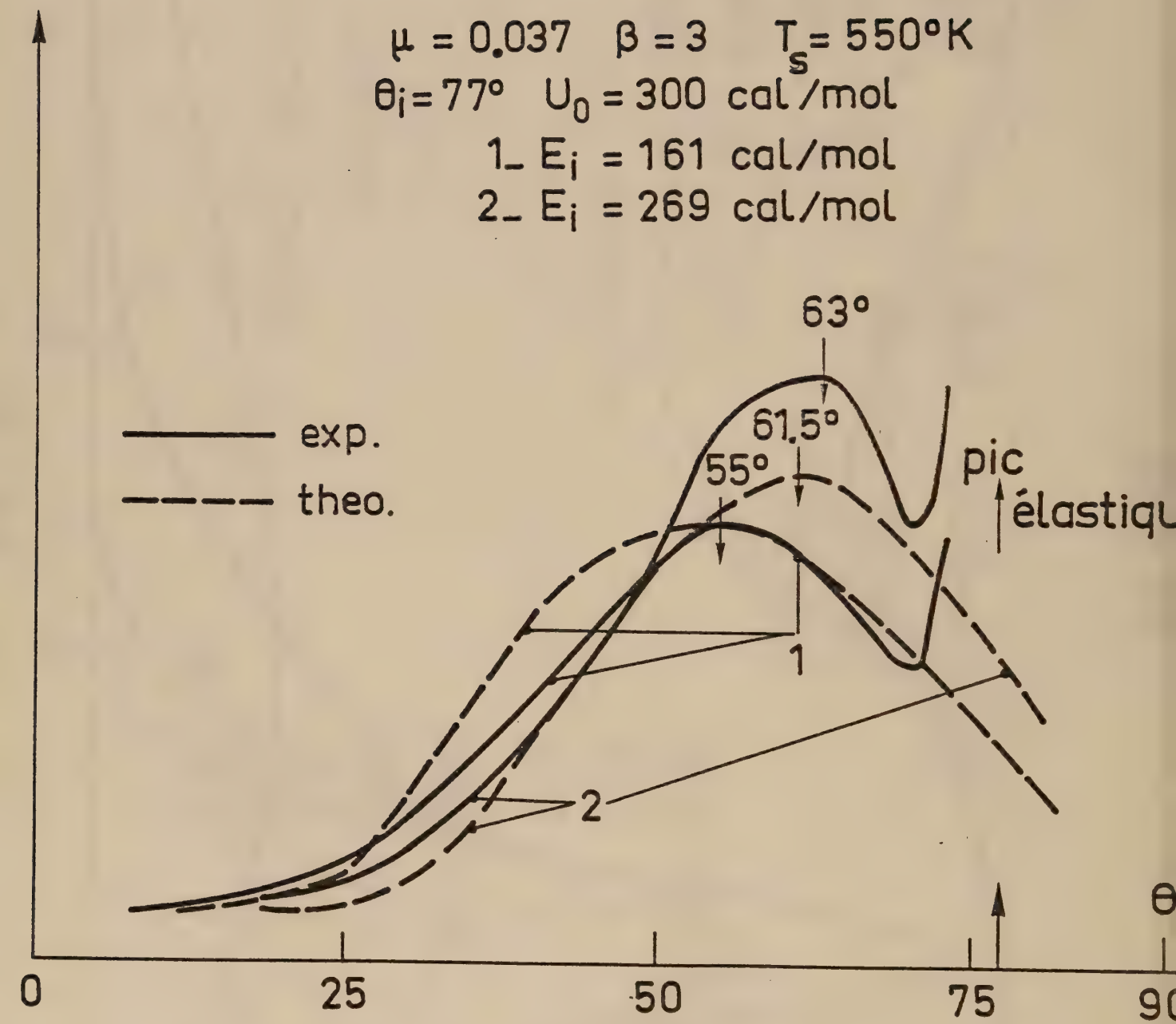

μ = 0.037 β = 3 T_s = 550°K
θ_i = 77° U_0 = 300 cal/mol
1_ E_i = 161 cal/mol
2_ E_i = 269 cal/mol
63°
61.5°
55°
exp.
theo.
pic
élastiqu
1
2
θ
0
25
50
75
90

FIG. 22

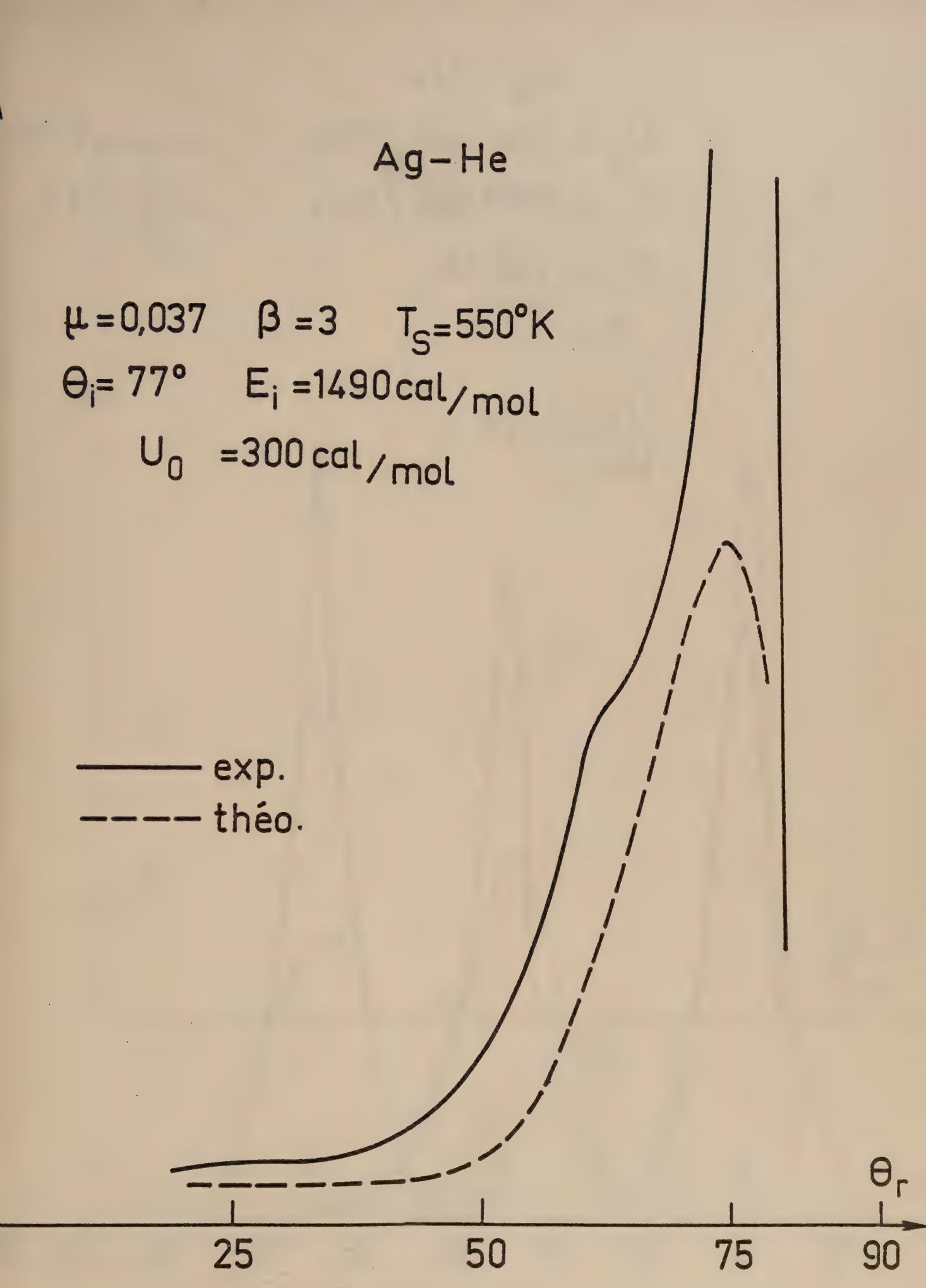

Ag – He
μ = 0,037 β = 3 T_S = 550°K
θ_i = 77° E_i = 1490 cal/mol
U_0 = 300 cal/mol
exp.
théo.
θ_r
25
50
75
90

Fig. 23

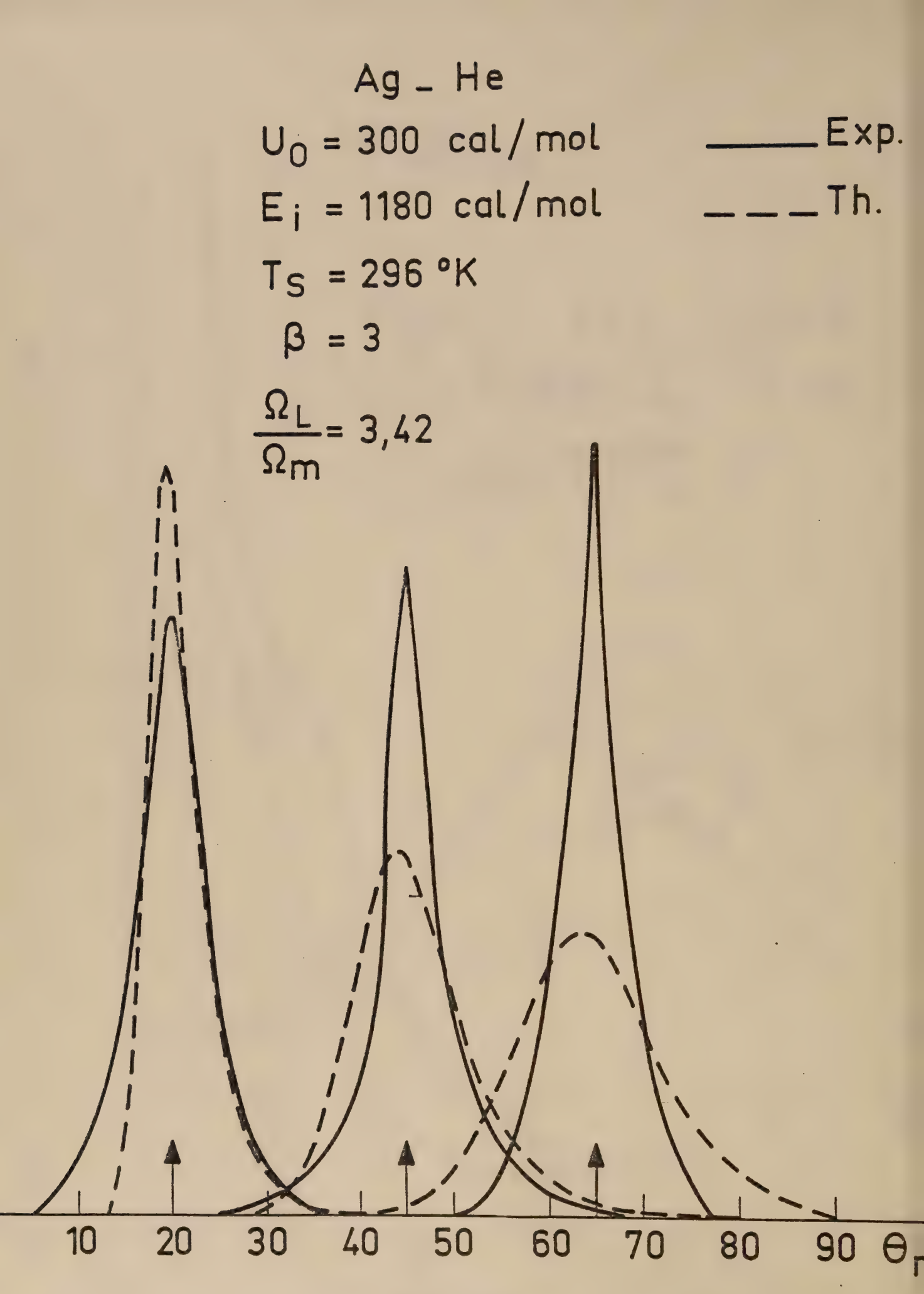

Ag _ He
U_0 = 300 cal/mol
E_i = 1180 cal/mol
T_S = 296 °K
β = 3
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 3,42
Exp.
Th.
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Θ_r

Fig. 24

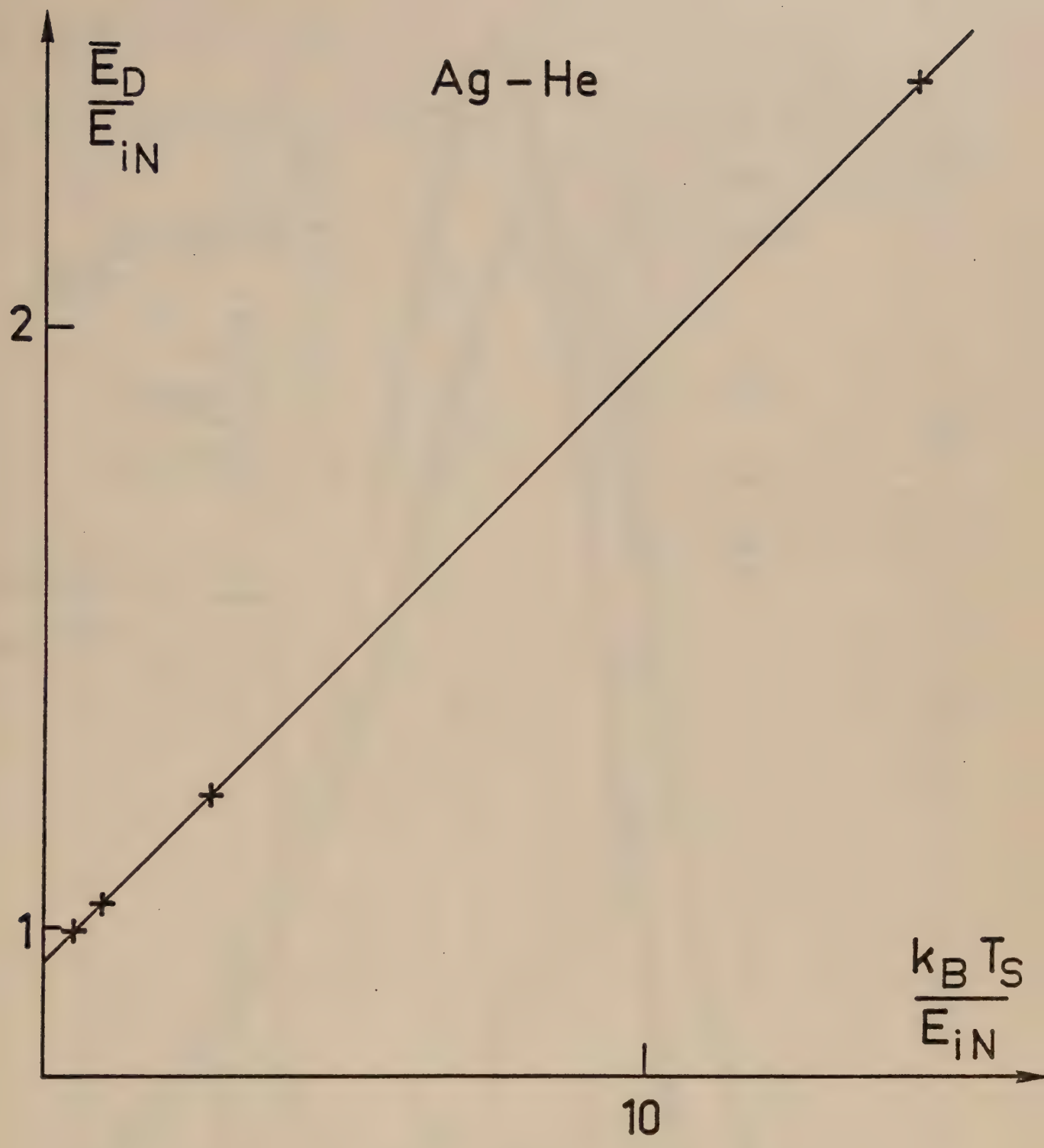


Fig. 25

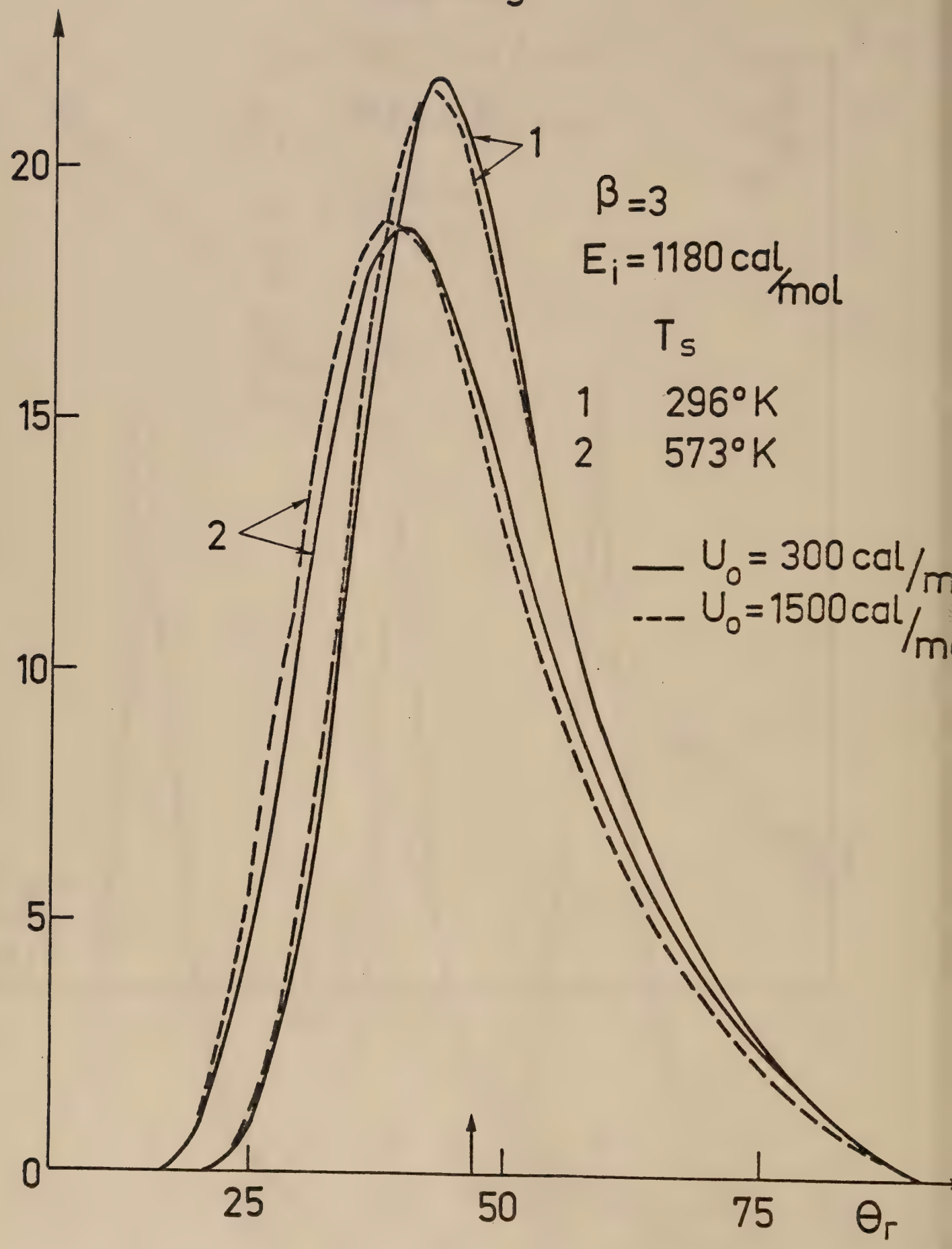

Ne – Ag
20
15
10
5
0
25
50
75
θ_r
1
2
$\beta = 3$
$E_i = 1180$ cal/mol
T_s
1 296° K
2 573° K
$U_o = 300$ cal/m
$U_o = 1500$ cal/m

Fig. 26

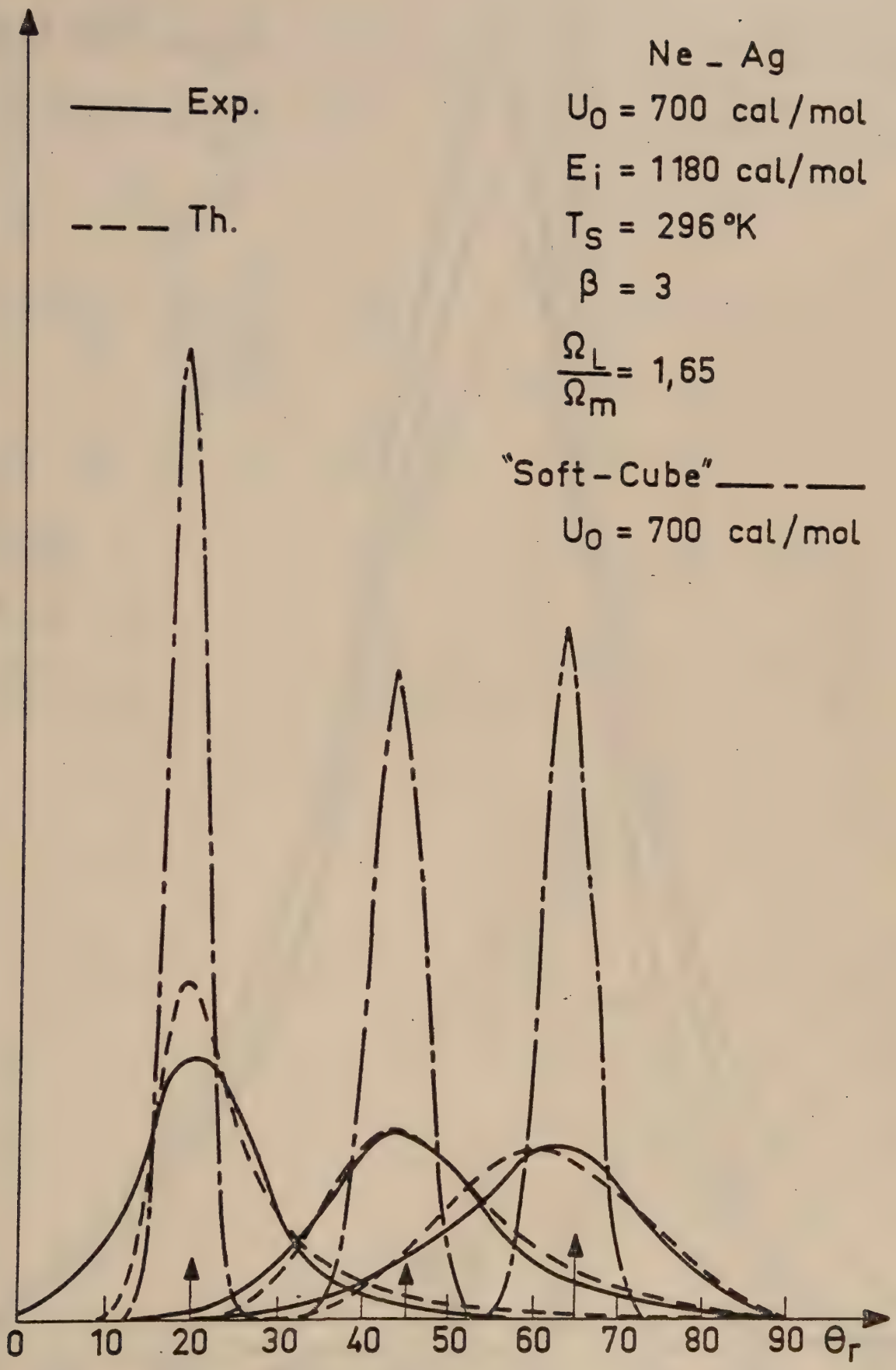

Ne _ Ag
Exp.
Th.
U_0 = 700 cal/mol
E_i = 1180 cal/mol
T_S = 296 °K
β = 3
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,65
"Soft-Cube"
U_0 = 700 cal/mol
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θ_r

Fig. 27

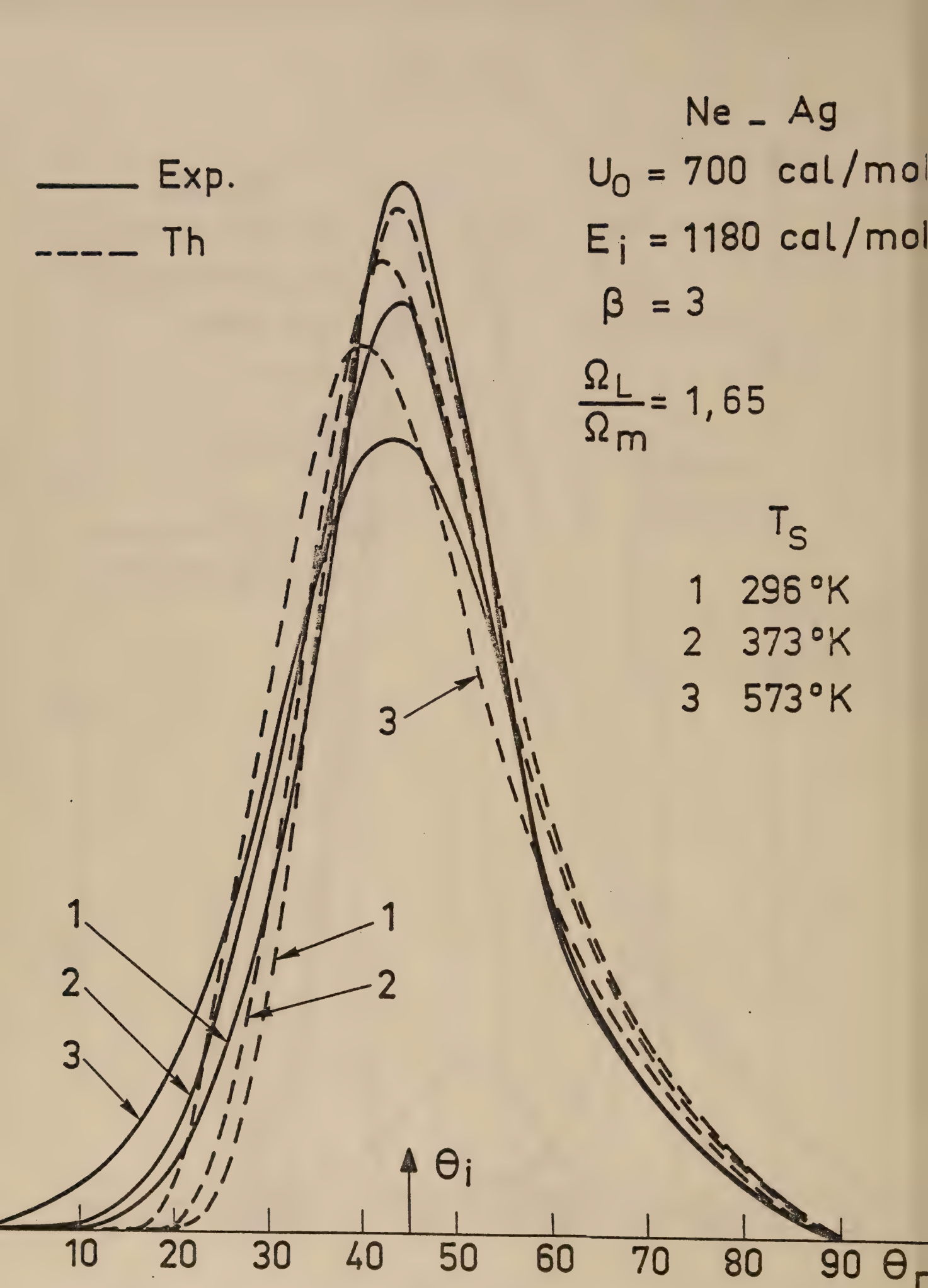

Ne _ Ag
Exp.
Th
U_0 = 700 cal/mol
E_i = 1180 cal/mol
β = 3
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,65
T_S
1 296°K
2 373°K
3 573°K
1
2
3
1
2
3
θ_i
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θ_r

Fig. 28

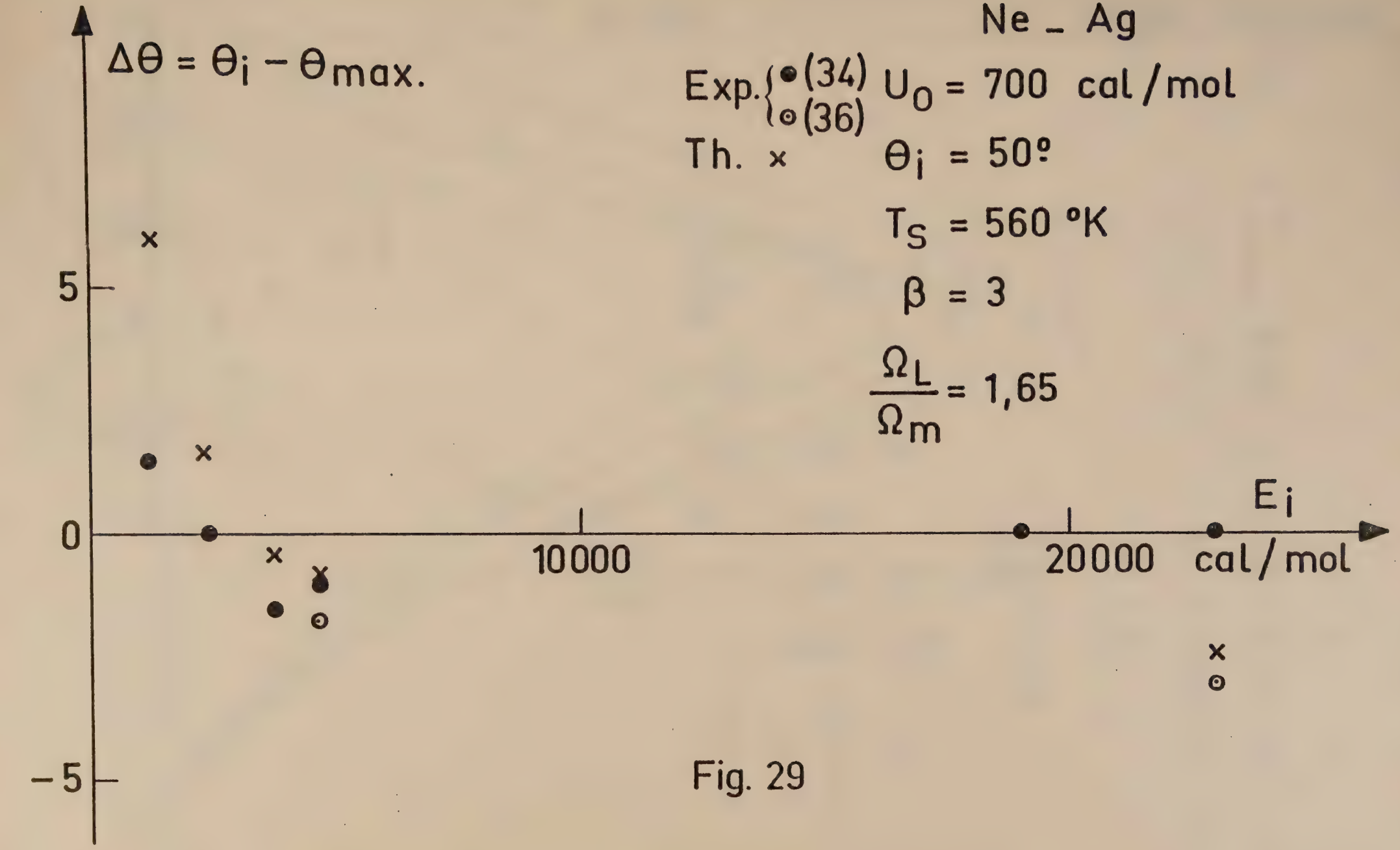

Ne _ Ag
$\Delta\theta = \theta_i - \theta_{max.}$
Exp. ● (34) ⊙ (36)
Th. ×
U_0 = 700 cal / mol
θ_i = 50º
T_S = 560 ºK
β = 3
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,65
5
0
−5
10000
20000
E_i
cal / mol

Fig. 29

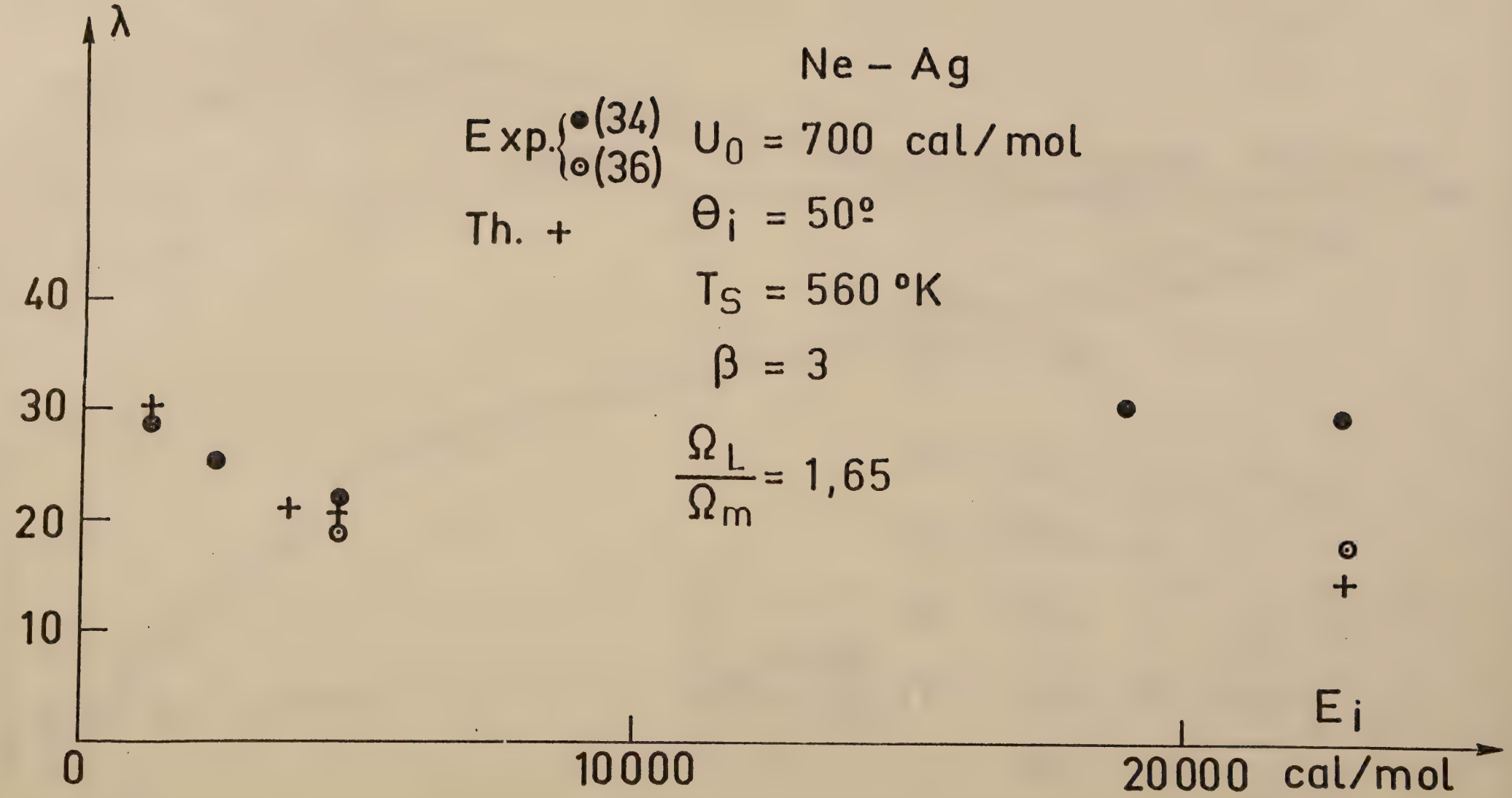

λ
Ne – Ag
Exp. ●(34) ⊙(36)
Th. +
U_0 = 700 cal/mol
θ_i = 50°
T_S = 560 °K
β = 3
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,65
40
30
20
10
0
10000
20000 cal/mol
E_i

Fig 30

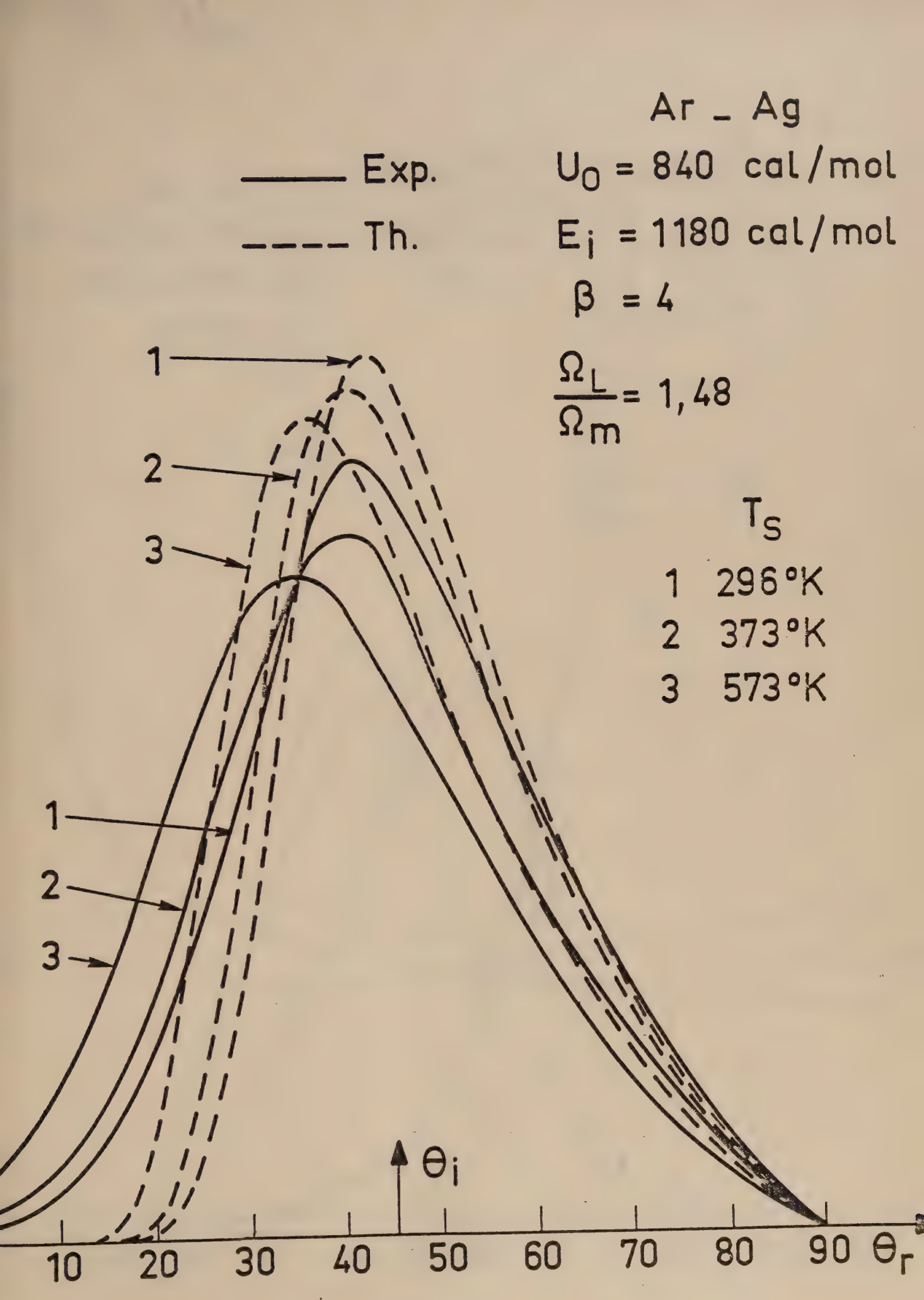

Ar _ Ag
Exp.
Th.
U_0 = 840 cal/mol
E_i = 1180 cal/mol
β = 4
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,48
T_S
1 296°K
2 373°K
3 573°K
1
2
3
1
2
3
θ_i
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θ_r

Fig. 31

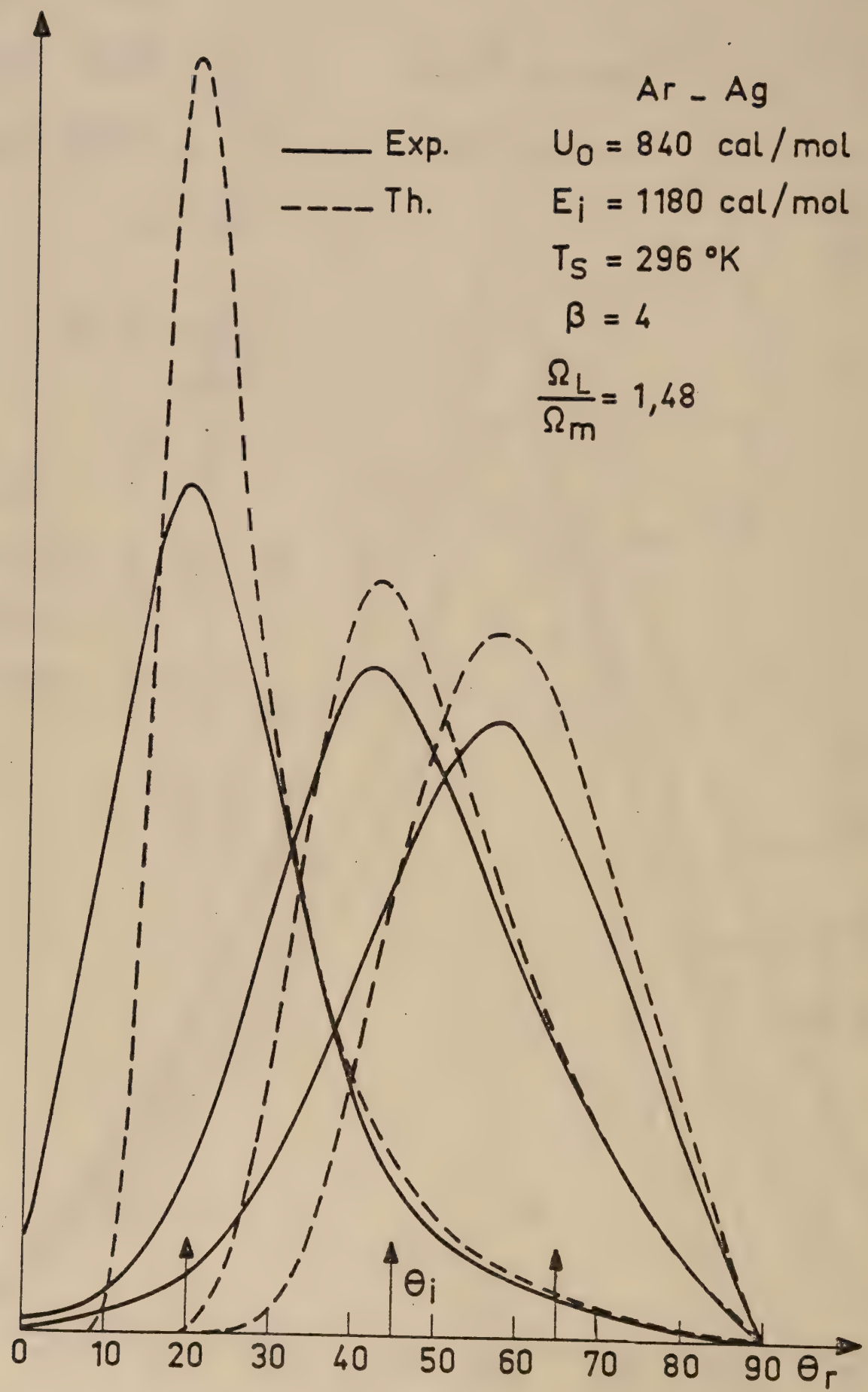

Ar _ Ag
Exp.
Th.
U_0 = 840 cal/mol
E_i = 1180 cal/mol
T_S = 296 °K
β = 4
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,48
θ_i
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θ_r

Fig. 32

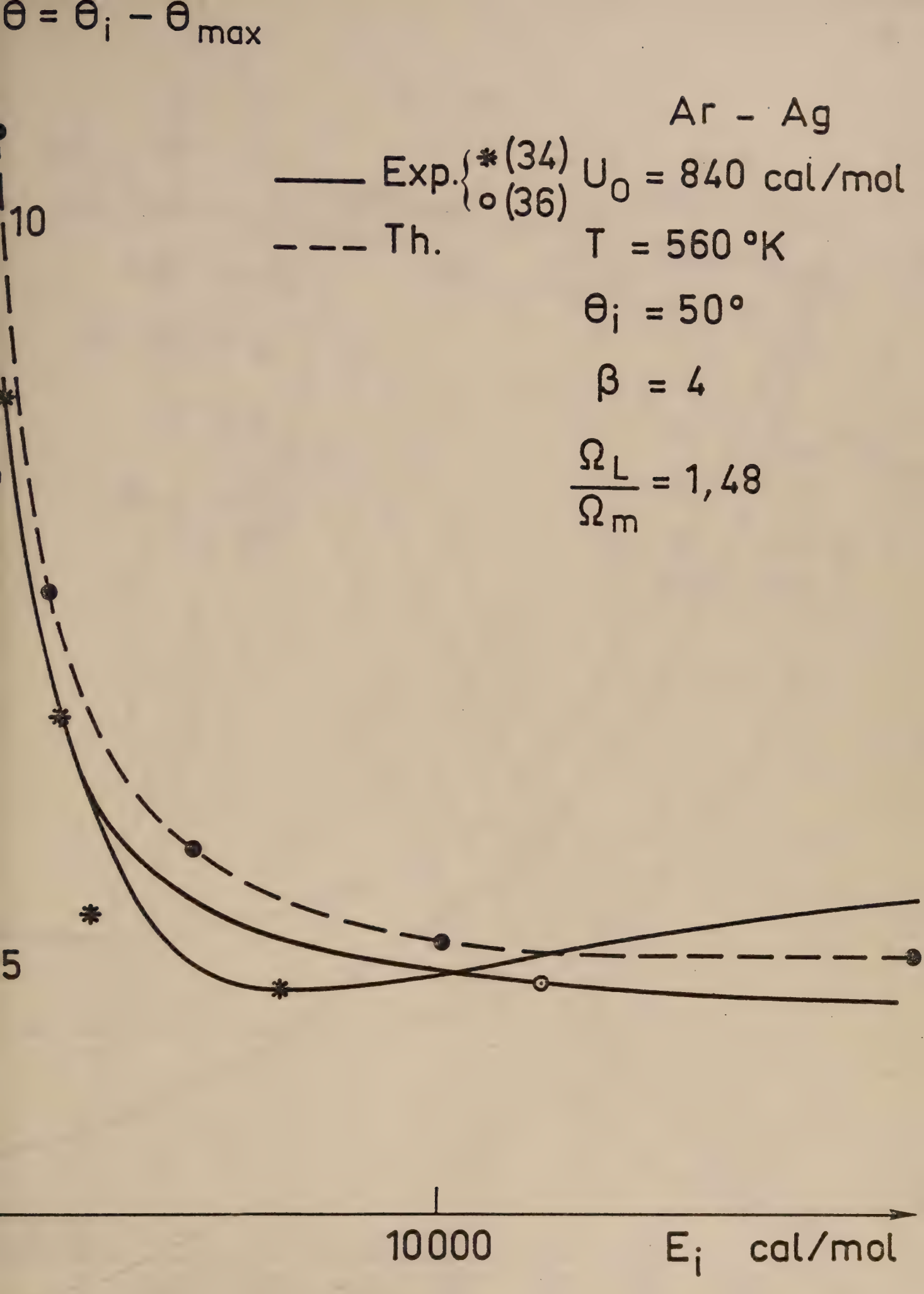

θ = θi − θmax
Ar - Ag
Exp. *(34) o(36)
Th.
U0 = 840 cal/mol
T = 560 °K
θi = 50°
β = 4
ΩL/Ωm = 1,48
10
5
10000
Ei cal/mol

Fig.33

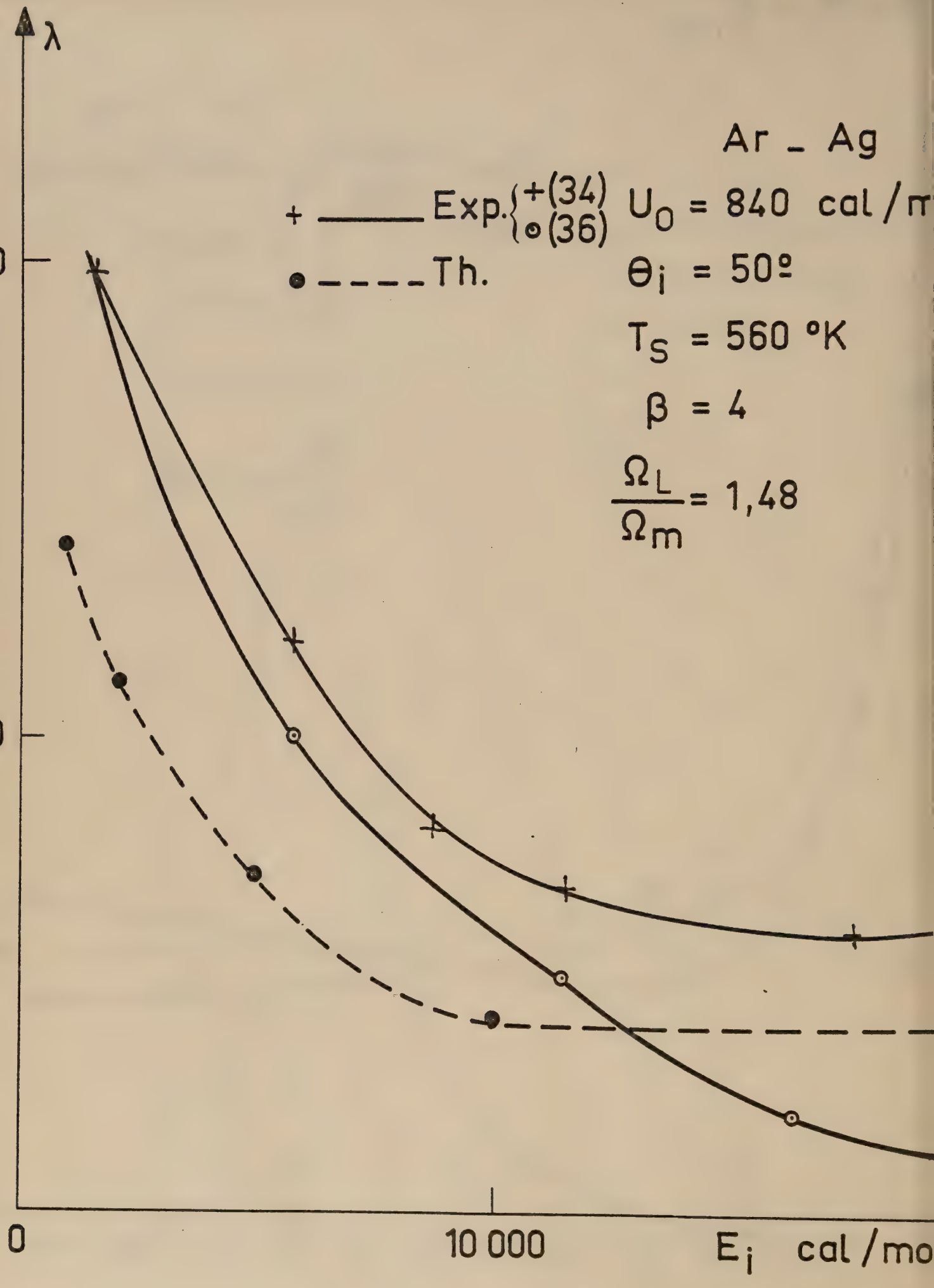

λ
Ar _ Ag
+ _____ Exp. {+(34) ⊙(36)
● - - - - Th.
U_0 = 840 cal/m
θ_i = 50º
T_S = 560 °K
β = 4
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,48
0
10 000
E_i cal/mo

Fig. 34

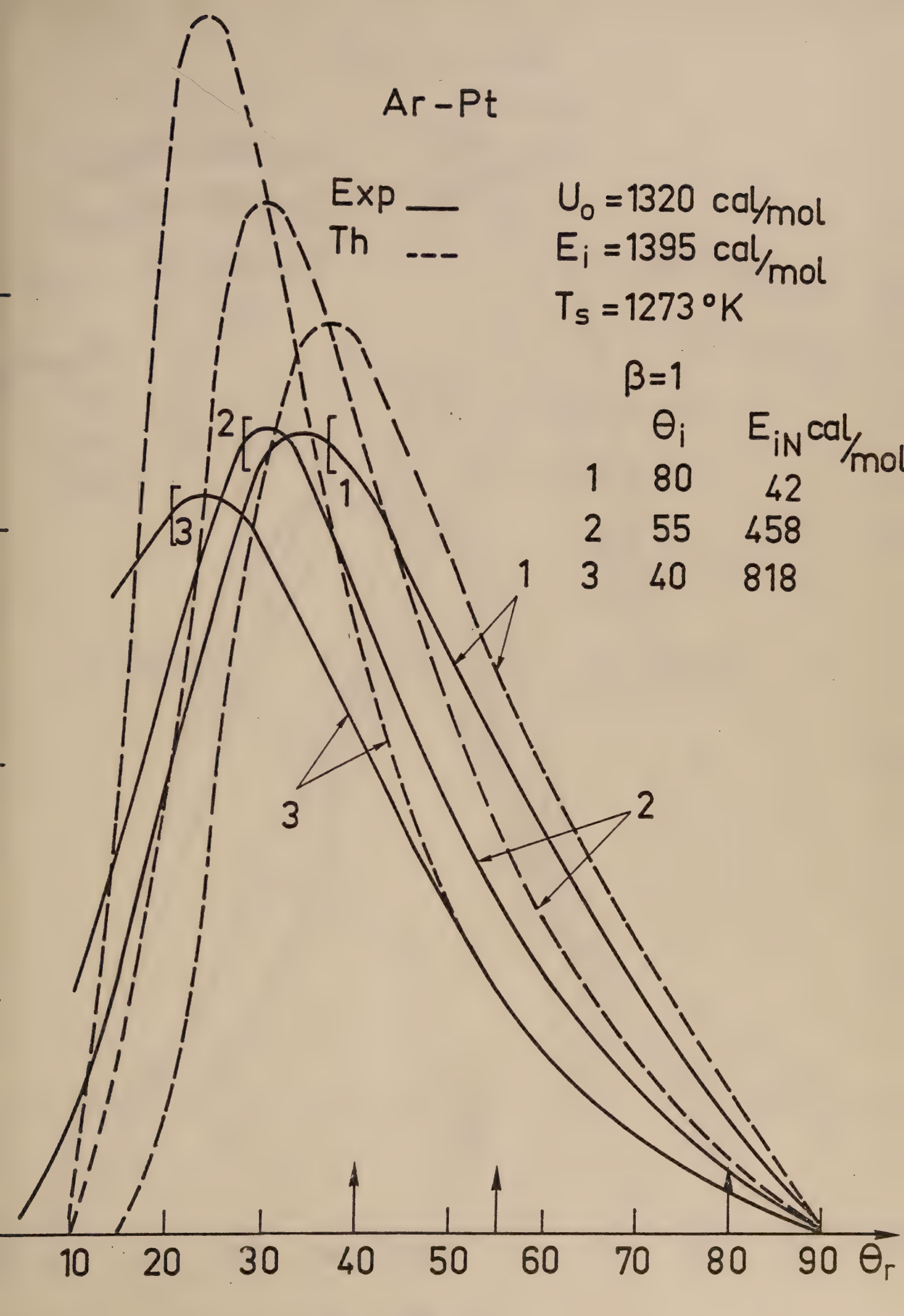

Ar – Pt
Exp
Th
U_o = 1320 cal/mol
E_i = 1395 cal/mol
T_s = 1273 °K
β=1
θ_i E_{iN} cal/mol
1 80 42
2 55 458
3 40 818
1
2
3
10 20 30 40 50 60 70 80 90 θ_r

Fig. 35

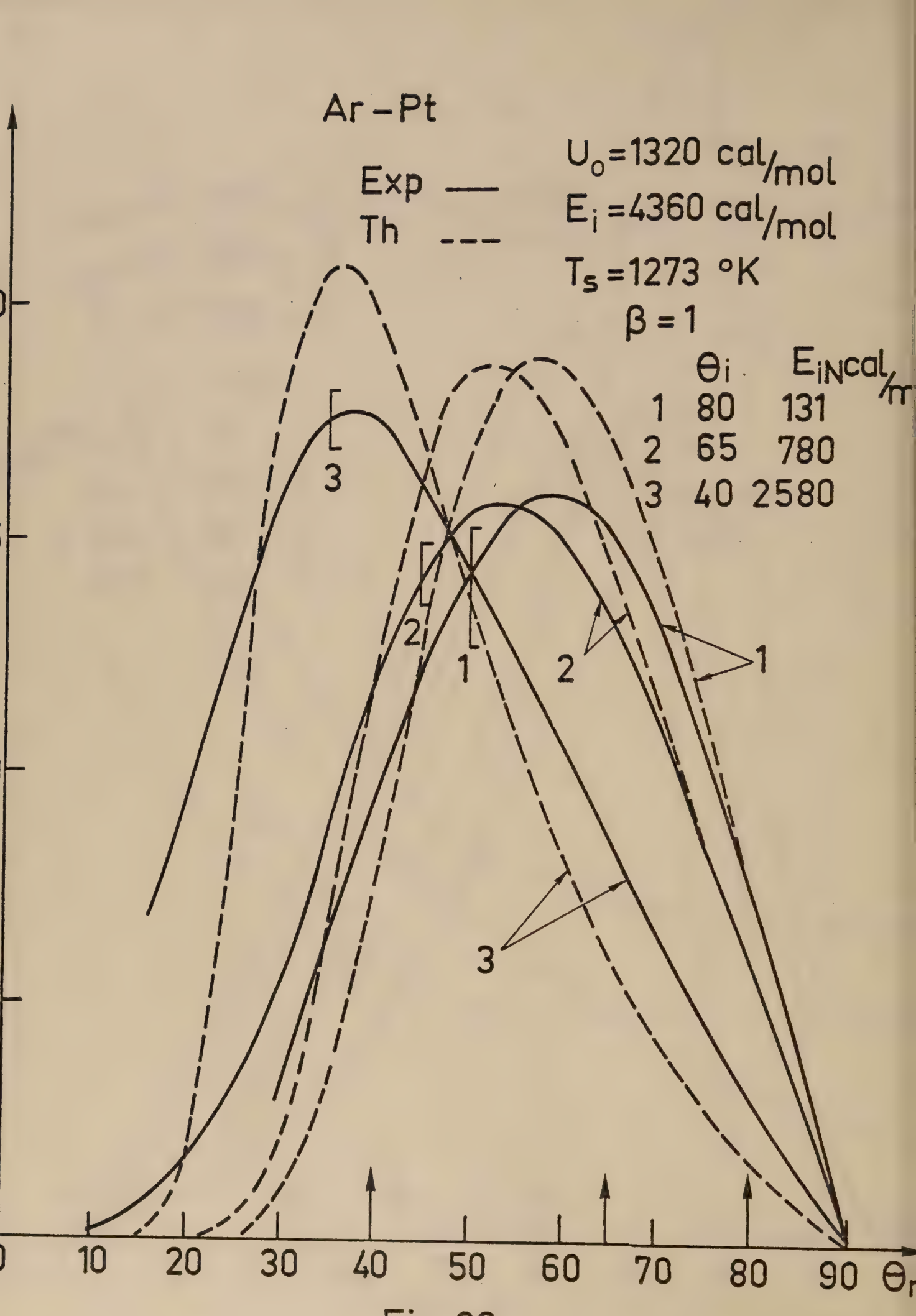

Ar – Pt
Exp
Th
U_0=1320 cal/mol
E_i=4360 cal/mol
T_s=1273 °K
β=1
θi EiN cal/m
1 80 131
2 65 780
3 40 2580
1
2
3
10
20
30
40
50
60
70
80
90
θr

Fig. 36

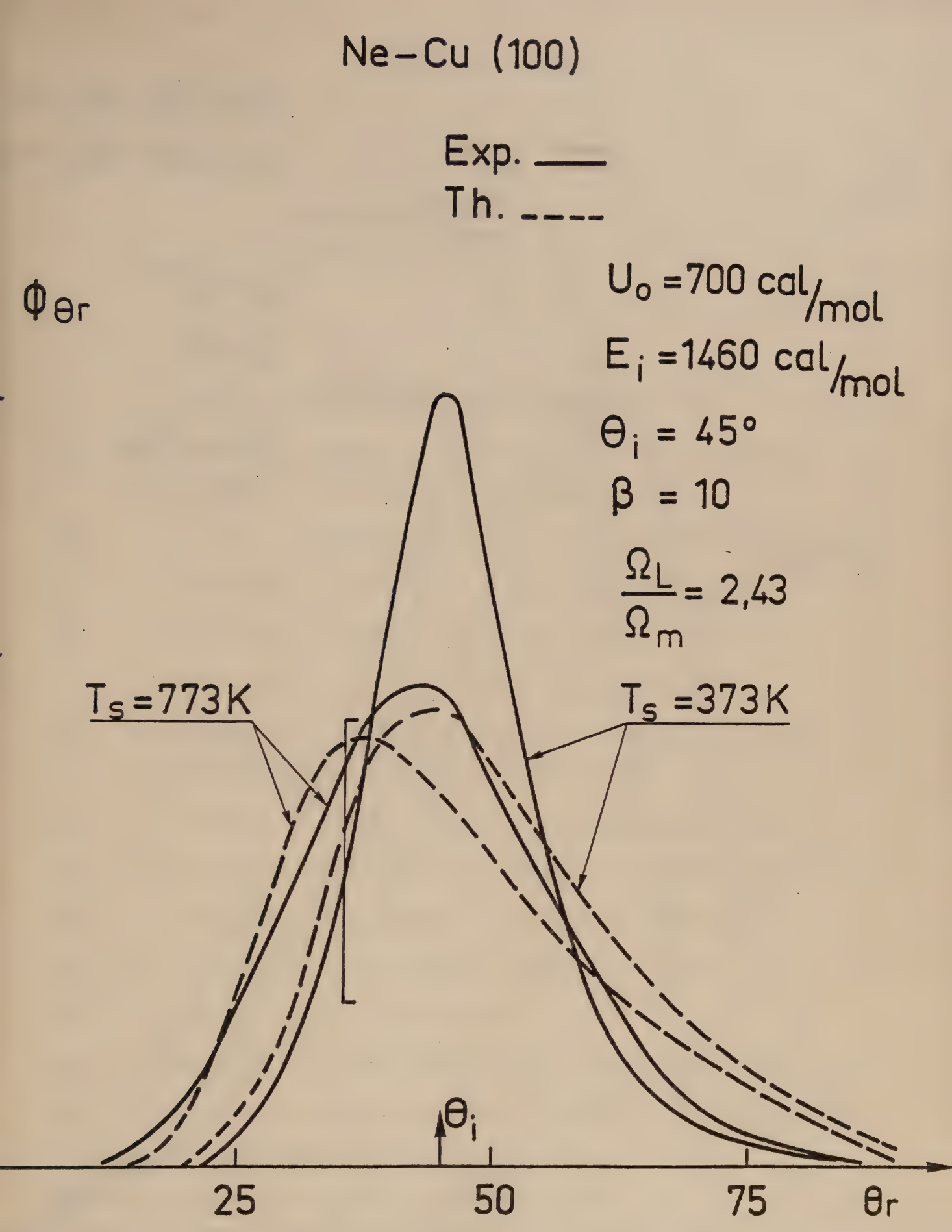

Ne–Cu (100)
Exp. ——
Th. ----
$\Phi_{\theta r}$
U_o = 700 cal/mol
E_i = 1460 cal/mol
θ_i = 45°
β = 10
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 2,43
T_s = 773K
T_s = 373K
θ_i
25
50
75
θr

Fig. 37

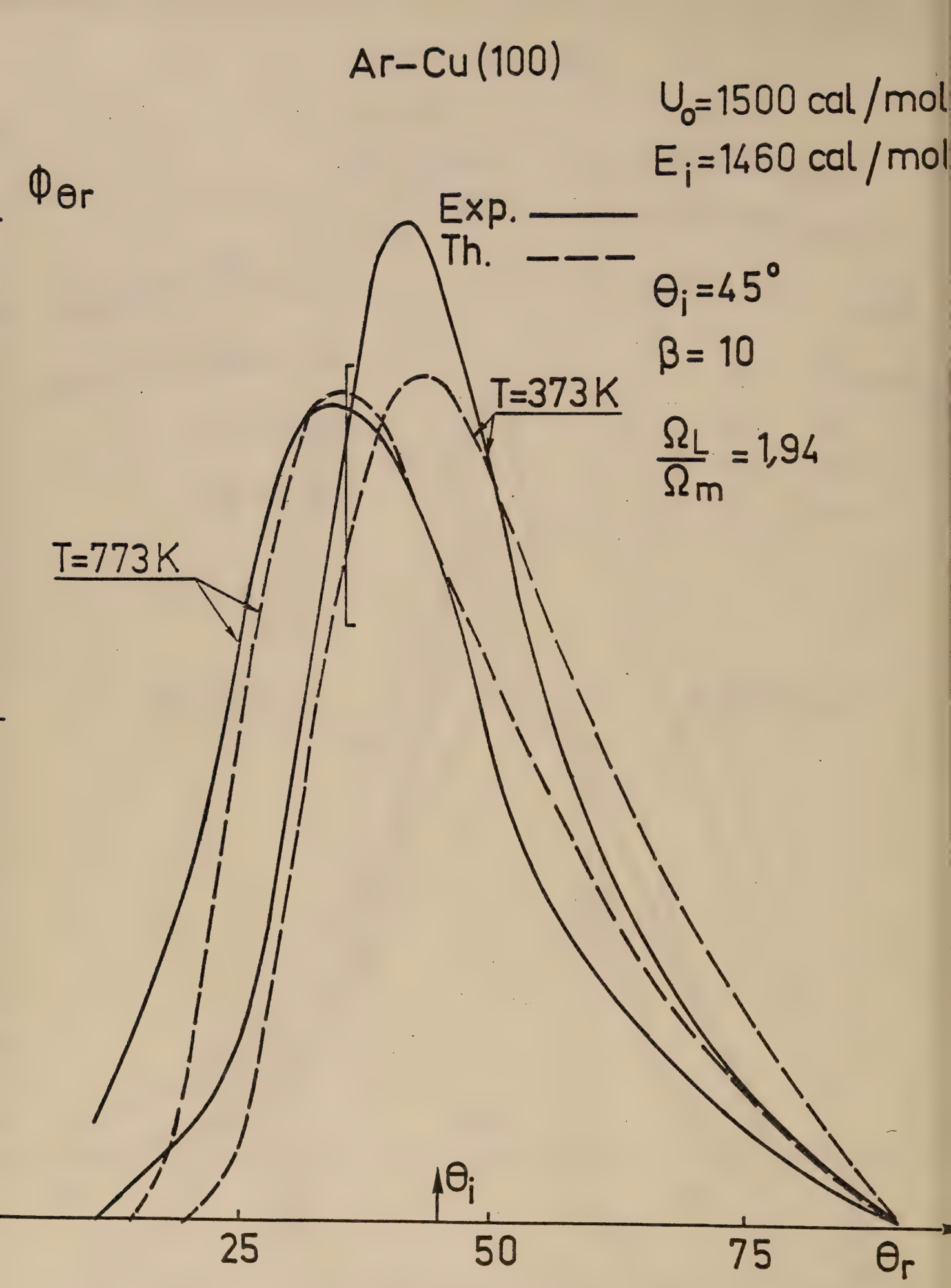

Ar–Cu (100)
U_o=1500 cal/mol
E_i=1460 cal/mol
$\Phi_{\theta r}$
Exp.
Th.
θ_i=45°
β= 10
T=373 K
$\frac{\Omega_L}{\Omega_m}$ = 1,94
T=773 K
θ_i
25
50
75
θ_r

Fig.38

REFERENCES

(1) G. ARMAND, J.B. THEETEN - Phys. Rev. B9, 3969 (1974)

(2) G. BOATO, P. CANTINI, U. GARIBALDI, A.C. LEVI, L. MATTERA, R. SPADACINI, G.E. TOMMEI, J. Phys. C6 L394, 1973

(3) S.S. FISHER, J.R. BLEDSOE, J. Vac. Sci. and Techn. 9-814 (1971)

(4) J.R. BLEDSOE, S.S. FISHER, Surf. Science 46-129 (1974)

(5) B.R. WILLIAMS, J. Chem. Physics 55-3220 (1971)

(6) B.F. MASON, B.R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 61-2765 (1974)

(7) DR O'KEEFE, J.N. SMITH, R.L. PALMER, H. SALTSBURG, a. J. Chem. Phys. 52-4447 (1970) -b. Surf. Science 20-27 (1970)

(8) H. HOINKES, H. NAHR, H. WILSCH, Surf. Science 30-363 (1972)

(9) B. WOOD, B.F. MASON, B.R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 61-1435 (1974)

(10) D.E. HOUSTON, D.R. FRANKL, Phys. Rev. Let 31-298 (1973)

(11) B.F. MASON, B.R. WILLIAMS, Surf. Science 45-141 (1974)

(12) J.L. BEEBY, J. Phys. C 4-L359 (1971)

(13) H. HOINKES, H. NAHR, H. WILSCH, Surf. Science 33-516 (1972)

(14) H. HOINKES, H. FINZEL, H. FRANK, H. NAHR, H. WILSCH, Proceed 9th Rarefied gas dynamics II E71 (1974)

(15) G. BOATO, P. CANTINI, L. MATTERA à publier

(16) B.R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 55-1315 (1971)

(17) J.N. SMITH J_R, D.R. O'KEEFE, R.L. PALMERS, J. Chem. Physics 52-315 (1970)

(18) W.H. WEINBERG, R.P. MERRILL, J. Chem. Phys. 56-2893 (1972),

(19) D.V. TENDULKAR, R.E. STICKNEY, Surf. Science 27-516-(1971)

(20) A.G. STOLL, R.P. MERRILL, Surf. Science 40-405 (1973)

(21) J.N. SMITH J_R, H. SALTSBURG, J. Chem. Phys. 40-3585 (1964)

(22) H. SALTSBURG, J.N. SMITH J_R, J. Chem. Phys. 45-2175 (1966)

(23) J.N. SMITH J_R, H. SALTSBURG, R.L. PALMER, Adv. Applied. Mechan. Suppl. 5, Vol 2, 1141 (1969)

(24) J. LAPUJOULADE, Y. LEJAY J. Chem. Physics - 63-1389-1975

(25) L.A. WEST, G.A. SOMOJAI, J. Chem. Phys. 54-2865 (1971)

(26) A.G. STOLL, D.L. SMITH, R.P. MERRILL, J. Chem. Phys. 54-163-5861(1971)

(27) S.L. BERNASEK, G.A. SOMORJAI, J. Chem. Phys. 60-4552 (1974)

(28) D.L. SMITH, R.P. MERRILL, J. Chem. Phys. 53-3588 (1970)

(29) W.H. WEINBERG, R.P. MERRILL, J. Chem. Phys. 56-2881 (1972)

(30) R. SAU, R.P. MERRILL, Surf. Science 34-268 (1973)

(31) J.P. MORAN, H.Y. WACHMAN, L. TRILLING, The Physics of fluids 12-987 (1969)

(32) A.R. RUDNICKI, H.Y. WACHMAN, Surf. Science 34-679 (1973)

(33) R.B. SUBBARAO, D.R. MILLER, J. Chem. Phys. 51-4679 (1969)
J. Vac Science and Tech. 9-808 (1972)

(34) D.R. MILLER, R.B. SUBBARAO, J. Chem. Phys. 52-425 (1970)

(35) R.B. SUBBARAO, D.R. MILLER, J. Chem. Phys. 58-5247 (1973)

(36) S.M. LIU, W.E. RODGERS, E.L. KNUTH, Proceed. 9^h Symp. raref. gas dynamics Vol 2, E8 (1974)

(37) W.H. WEINBERG, R.P. MERRILL, Adsorption désorption phénoména p.151
F. Ricca Academic Press 1972

(38) G. COMSA, J. Phys. C6-2648 (1973)

(39) G. COMSA, G.H. COMSA, J.K. FREMERY, Electron. Fisc. Apl 17-163 (1974)

(40) N. CABRERA, F.O. GOODMAN, J. Chem. Phys. 56-4899 (1972)

(41) A. TSUCHIDA, Surf. Science 14-375 (1969)

(42) R.O. DAVIES, L.S. ULLERMAYER, Surf. Science 39-61 (1973)

(43) R.M. LOGAN, R.E. STICKNEY, J. Chem. Phys. 44-195 (1966)

(44) R.M. LOGAN, J.C. KECK, J. Chem. Phys. 49-860 (1968)

(45) P.J. PAGNI, J.C. KECK, J. Chem. Phys. 58-1162 (1973)

(46) P.J. PAGNI, J. Chem. Phys. 58-2940 (1973)

(47) A.T. MODAK, P.J. PAGNI, J. Chem. Phys. 59-2019 (1973)

(48) B. Mac CARROLL, G. EHRLICH, J. Chem. Phys. 38-523 (1963)

(49) G. ARMAND, Surf. Science 9-145 (1968)

(50) G. ARMAND, Advances Appl. Mechan. Suppl. 5-2-1055 (1969) Acad. Press

(51) F.O. GOODMAN, Surf. Science 5-283 (1966)

(52) P. MAZUR, E. MONTROLL, Jour. Math. Phys. 1-70 (1960)

(53) R.J. RUBIN, Jour. Math. Phys. 1-309 (1960)

(54) F.O. GOODMAN, J. Phys. Chem. Solids. 23-1269 (1962)

(55) F.O. GOODMAN, J. Phys. Chem. Solids. 23-1491 (1962)

(56) F.O. GOODMAN, Surf. Science 3-386 (1965)

(57) F.O. GOODMAN, J. Phys. Chem. Solids 24-1451 (1963)

(58) C.M. CHAMBERS, E.T. KINZER, Surf. Science 4-33 (1966)

(59) R.A. OMAN, Jour. Chem. Phys. 48-3919 (1968)

(60) J.D. MAC CLURE, Jour. Chem. Phys. 52-2712 (1970)

(61) J.D. MAC CLURE, Jour. Chem. Phys. 57-2810 (1972)

(62) J.D. MAC CLURE, Jour. Chem. Phys. 57-2823 (1972)

(63) J. LORENZEN, L.M. RAFF, Jour. Chem. Phys. 49-1165 (1968)

(64) J. LORENZEN, L.M. RAFF, Jour. Chem. Phys. 52-1133 (1970)

(65) J. LORENZEN, L.M. RAFF, Jour. Chem. Phys. 52-6134 (1970)

(66) J. LORENZEN, L.M. RAFF, Jour. Chem. Phys. 54- 674 (1971)

(67) J.D. DOLL, Chem. Phys. 3-257 (1974)

(68) A. MESSIAH, Mécanique quantique I p. 187, Dimod 1965

(69) J.D. DOLL, J. Chem. Phys. 61-954 (1974)

(70) R.I. MASEL, R.P. MERRILL, W.H. MILLER, Surf. Science 46-681 (1974)

(71) TA YOU WU, TAKASHI OHMURA, Quantum theory of scattering p. 308 P. 322 , Prentice Hall 1962

(72) L.I. SCHIFF, Quantum mechanics p.307, Mac Graw Hall

(73) B. BENDOW, S.C. YING, Phys. Rev. B7-622 (1973)

(74) R. MANSON, V. CELLI, Surf. Science 24-495 (1971)

(75) N. CABRERA, V. CELLI, F.O. GOODMAN, R. MANSON, Surf. Science 19-67 (1970)

(76) G. WOLKEN Jr, Jour. Chem. Phys. 58-3047 (1973)

(77) F.O. GOODMAN, Surf. Science 19-93 (1970)

(78) F.O. GOODMAN, W.S. LIU, N. CABRERA, J. Chem. Phys. 57-2698 (1972)

(79) F.O. GOODMAN, W.K. TAN, J. Chem. Phys. 59-1805 (1973)

(80) G. WOLKEN Jr, J. Chem. Phys. 61-456 (1974)

(81) N. CABRERA, V. CELLI, R. MANSON, Phys. Rev. Let. 22-346 (1969)

(82) R.T. ALLEN, P. FEUER, Adv. App. Mecha. 1109 (1967) Acad. Press

(83) F.O. GOODMAN, Surf. Science 24-667 (1971)

(84) F.O. GOODMAN, Surf. Science 30-1 (1972)

(85) J.L. BEEBY, J. Phys. C. 5-3438 (1972)

(86) J.L. BEEBY, J. Phys. C. 5-3457 (1972)

(87) J.H. WEARE, J. Chem. Phys. 61-2900 (1974)

(88) S.C. YING, B. BENDOW, Phys. Rev. B. 7-637 (1973)

(89) S.A. COHEN, J.G. KING, Phys. Rev. Letters 7-637 (1973)

(90) G. ARMAND, L. DOBRZYNSKI, P. MASRI, J. of Vac. Science and Tech. 9 - 705 (1972)

(91) Par exemple J. MATHEWS, R.L. WALKER, Mathematical method of physics Benjamin Inc p. 149 (1964)

(92) A. MESSIAH, Mecanique quantique II - Dunod p. 633 (1965)

(93) R.J. ELLIOTT, Phonons in perfect lattices and in lattices with point imperfections. Oliver and Boyd p. 381 (1966)

(94) M. ASHKIN, Phys. Rev. 136 A 821 (1964)

(95) L. DOBRZYNSKI, Surf. Science 20, 99 (1970)

(96) A. MESSIAH, Mecanique quantique I p. 376 Dunod (1965)

(97) A. MESSIAH, Mecanique quantique I p. 382 Dunod (1965)

(98) M.C. WANG, G.E. UHLENBECK, Rev. Mod. Phys. 17 (1945) reproduit dans Noise and Stochastic Processes - Dover Publication p. 113

(99) J. De Launay, Solid State Physics 2, p. 248

(100) R.M. NICKLOW, G. GILAT, H.G. SMITH, L.J. RANBENHEIMER, M.K. WILKINSON, Phys. Rev. 164-922 (1967)

(101) S. CHANDRASEKAR, Rev. Mod. Phys. 15-8 (1943)

(102) T.B. GRIMLEY, Proc. Phys. Soc. 79-1203 (1962)